



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CENTRO TECNOLÓGICO  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA E ENGENHARIA DE ALIMENTOS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DO PROCESSO DE  
COAGULAÇÃO-FLOCULAÇÃO E ADSORÇÃO NO  
TRATAMENTO DE EFLUENTES TÊXTEIS**

**FRANCIELE REGINA FURLAN**

FLORIANÓPOLIS  
MARÇO 2008

**FRANCIELE REGINA FURLAN**

**Avaliação da Eficiência do Processo de Coagulação-Floculação e  
Adsorção no Tratamento de Efluentes Têxteis**

Dissertação de mestrado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química do Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina, como requisito à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

**Orientadora:** Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup>. Selene M. A. Guelli Ulson de Souza

**Co-orientador:** Prof. Dr. Antônio Augusto Ulson de Souza

**Co-orientador:** Prof. Dr. Ayres Ferreira Morgado

Florianópolis – Santa Catarina

Março/2008

## **Avaliação da Eficiência de Processo de Coagulação-Floculação e Adsorção no Tratamento de Efluentes Têxteis**

Por

**Franciele Regina Furlan**

Dissertação julgada para obtenção do título de **Mestre em Engenharia Química**, área de concentração **Desenvolvimento de Processos Químicos e Biotecnológicos** e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

Prof. Dr. Agenor Furigo Júnior  
**Coordenador do CPGENQ**

### **Banca Examinadora:**

Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup>. Selene M. A. Guelli Ulson de Souza (Orientadora)

Prof. Dr. Antônio Augusto Ulson de Souza (Co-orientador)

Prof. Dr. Ayres Ferreira Morgado (Co-orientador)

Prof. Dr. José Alexandre Borges Valle

Prof. Dr. Pedro Henrique Hermes de Araújo

**Florianópolis, 5 de março de 2008.**

## AGRADECIMENTOS

*A Deus, por mais esta oportunidade de enriquecimento profissional e pessoal.*

*Ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química na pessoa de seu coordenador, secretário, professores e demais funcionários.*

*Aos meus orientadores Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup> Selene M. A. Guelli Ulson de Souza, ao Prof. Dr. Antônio Augusto Ulson de Souza e ao Prof. Ayres Ferreira Morgado, pela oportunidade para realização deste trabalho, orientação e apoio. Muito obrigada!*

*Aos professores componentes da banca, pela disposição para a avaliação deste trabalho e pelas valiosas observações e sugestões.*

*Aos amigos Andressa, Fernanda, Ana Paula, Kátia, Gheise, Jucélio, Luciane e Heloísa, pelos bons conselhos no andamento do trabalho e grande companheirismo.*

*À aluna de iniciação científica Laís G. M. da Silva, por todo apoio e ajuda no desenvolvimento experimental do trabalho.*

*A CAPES, pelo suporte financeiro.*

*A todos aqueles que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho, meu muito obrigada.*

*Aos meus pais, irmãos e minha querida avó, pelo apoio e incentivo em todos os momentos de minha vida.*

*Ao meu marido, pelo apoio de sempre.*

## ÍNDICE

<b>LISTA DE TABELAS.....</b>	<b>ix</b>
<b>LISTA DE FIGURAS.....</b>	<b>xi</b>
<b>SIMBOLOGIA E NOMENCLATURA.....</b>	<b>xiv</b>
<b>RESUMO.....</b>	<b>xvi</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>xvii</b>
<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>18</b>
<b>2 OBJETIVOS .....</b>	<b>20</b>
<b>2.1 Objetivo Geral .....</b>	<b>20</b>
<b>2.2 Objetivos Específicos.....</b>	<b>20</b>
2.2.1 Processo 1: Pré-Tratamento – coagulação-floculação-sedimentação.....	20
2.2.2 Processo 2: Tratamento Secundário – adsorção .....	20
<b>3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>21</b>
<b>3.1 Indústria Têxtil .....</b>	<b>21</b>
3.1.1 Processo de Produção Têxtil.....	22
3.1.2 Produtos Químicos Auxiliares.....	27
3.1.3 Corantes .....	30
3.1.3.1 Toxicologia dos Corantes .....	35
3.1.4 Efluente Têxtil .....	36
3.1.5 Métodos de Tratamento de Efluentes Têxteis .....	36
3.1.5.1 Processos Físicos .....	38
3.1.5.2 Processos Químicos.....	38
3.1.5.3 Processos Biológicos .....	39
<b>3.2 Coagulação-Floculação .....</b>	<b>40</b>
3.2.1 Coagulação .....	41
3.2.1.1 Mistura Rápida .....	41
3.2.1.2 Mecanismo de Coagulação.....	42
3.2.1.3 Potencial Zeta .....	43
3.2.1.4 Coagulantes .....	44
3.2.2 Floculação.....	46
3.2.3 Teste de Jarros .....	47
<b>3.3 Adsorção.....</b>	<b>48</b>
3.3.1 Tipos de Adsorção .....	49
3.3.1.1 Adsorção Física .....	49

3.3.1.2 Adsorção Química .....	49
3.3.2 Cinética de Adsorção .....	50
3.3.3 Termodinâmica de Adsorção .....	50
3.3.3.1 Isotermas de Adsorção .....	51
3.3.4 Adsorventes .....	55
3.3.4.1 Carvão Ativado .....	56
<b>4 PARTE EXPERIMENTAL .....</b>	<b>59</b>
<b>4.1 Proposta de Tratamento .....</b>	<b>59</b>
<b>4.2 Materiais .....</b>	<b>60</b>
4.2.1 Adsorbato .....	60
4.2.2 Coagulante .....	61
4.2.3 Adsorvente .....	62
4.2.4 Reagentes Adicionais .....	63
<b>4.3 Métodos .....</b>	<b>63</b>
4.3.1 Efluente Sintético .....	63
4.3.2 Preparação do Adsorvente .....	64
4.3.2.1 Ensaio de Reativação do Carvão .....	64
4.3.3 Determinação do pH .....	65
4.3.4 Determinação da Cor .....	65
4.3.5 Processo 1: Ensaio de Coagulação-Floculação-Sedimentação .....	66
4.3.5.1 Determinação do pH Ótimo de Coagulação .....	67
4.3.5.2 Determinação da Dosagem Ótima de Coagulante .....	68
4.3.5.3 Determinação da Dosagem Ótima de Alcalinizante .....	68
4.3.5.4 Otimização da Mistura Lenta: Velocidade e Tempo de Floculação .....	69
4.3.5.5 Otimização do Tempo de Sedimentação .....	69
4.3.5.6 Adição de Sal .....	69
4.3.6 Processo 2: Ensaio de Adsorção .....	70
4.3.6.1 Determinação das Condições Experimentais de Adsorção .....	70
4.3.6.2 Experimentos Cinéticos de Adsorção .....	70
4.3.6.3 Experimentos de Equilíbrio .....	71
4.3.6.4 Experimentos Cinéticos de Dessorção .....	72
4.3.7 Teste de Toxicidade .....	73
4.3.7.1 Teste de Toxicidade Aguda com Artemia salina .....	73
4.3.7.2 Teste de Toxicidade Aguda com Daphnia magna .....	73
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>75</b>
<b>5.1 Processo 1: Coagulação-Floculação-Sedimentação .....</b>	<b>75</b>
5.1.1 pH Ótimo de Coagulação .....	76
5.1.2 Dosagem Ótima de Coagulante .....	77
5.1.3 Dosagem Ótima de Alcalinizante .....	78
5.1.4 Otimização da Mistura Lenta: Velocidade e Tempo de Floculação .....	79
5.1.5 Otimização do Tempo de Sedimentação .....	81
5.1.6 Influência da Adição de Sal .....	82
<b>5.2 Processo 2: Adsorção .....</b>	<b>85</b>
5.2.1 Influência da Agitação .....	85
5.2.2 Influência da Granulometria do Adsorvente .....	89
5.2.3 Influência do pH .....	92
5.2.4 Influência da Temperatura .....	99

5.2.5	Influência da Adição de Sal.....	104
5.2.6	Influência da Temperatura e da Adição de Cloreto de Sódio.....	114
<b>5.3</b>	<b>Ensaio de Regeneração do Carvão Ativado.....</b>	<b>122</b>
5.3.1	Dessorção do corante Reativo Preto 5.....	122
5.3.2	Eficiência de Adsorção com o Carvão Reativado .....	124
<b>5.4</b>	<b>Ensaio de Toxicidade .....</b>	<b>129</b>
5.4.1	Avaliação da Toxicidade Aguda com Artemia salina .....	129
5.4.2	Avaliação da Toxicidade Aguda com Daphnia magna .....	131
<b>5.5</b>	<b>Caracterização do Adsorvente .....</b>	<b>132</b>
5.5.1	Caracterização do Adsorvente antes do Processo de Tratamento .....	132
5.5.2	Caracterização do Adsorvente após o Processo de Tratamento .....	134
5.5.3	Caracterização Adsorvente após a Reativação .....	136
<b>5.6</b>	<b>Análise das Propostas de Tratamento .....</b>	<b>138</b>
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES E SUGESTÕES .....</b>	<b>140</b>
<b>7</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>143</b>

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1:</b>	Auxiliares químicos utilizados no processo de tingimento.....	30
<b>Tabela 2:</b>	Despejos gerados no processo produtivo.....	36
<b>Tabela 3:</b>	pH e dosificação ótima dos principais coagulantes.....	45
<b>Tabela 4:</b>	Fator de separação e tipo de isoterma.....	54
<b>Tabela 5:</b>	Alguns adsorventes utilizados na remoção de corantes têxteis.....	56
<b>Tabela 6:</b>	Propriedades dos corantes utilizados.....	60
<b>Tabela 7:</b>	Descrição do produto utilizado nos ensaios de bancada.....	62
<b>Tabela 8:</b>	Descrição do adsorvente utilizado.....	62
<b>Tabela 9:</b>	Condições mais adequadas para a remoção dos corantes estudados nos ensaios de coagulação-floculação-sedimentação.....	84
<b>Tabela 10:</b>	Parâmetros das Isotermas de Adsorção para agitação constante.....	86
<b>Tabela 11:</b>	Parâmetros das Isotermas de Adsorção para solução em repouso.....	87
<b>Tabela 12:</b>	Parâmetros das Isotermas de Adsorção com granulometria do adsorvente entre 18 e 30 mesh.....	90
<b>Tabela 13:</b>	Parâmetros das Isotermas de Adsorção com granulometria do adsorvente entre 14 e 18 mesh.....	91
<b>Tabela 14:</b>	Parâmetros das Isotermas de Adsorção para solução aquosa com pH = 2	94
<b>Tabela 15:</b>	Parâmetros das Isotermas de Adsorção para solução aquosa com pH = 3	95
<b>Tabela 16:</b>	Parâmetros das Isotermas de Adsorção para solução aquosa com pH = 4	96
<b>Tabela 17:</b>	Parâmetros das Isotermas de Adsorção para solução aquosa com pH = 7	97
<b>Tabela 18:</b>	Parâmetros das Isotermas de Adsorção a 25°C.....	100
<b>Tabela 19:</b>	Parâmetros das Isotermas de Adsorção a 45°C.....	101
<b>Tabela 20:</b>	Parâmetros das Isotermas de Adsorção a 70°C.....	102
<b>Tabela 21:</b>	Parâmetros das Isotermas de Adsorção para solução com 0% de sal.....	106
<b>Tabela 22:</b>	Parâmetros das Isotermas de Adsorção para solução com 3% de sal.....	107
<b>Tabela 23:</b>	Parâmetros das Isotermas de Adsorção para solução com 6% de sal.....	108
<b>Tabela 24:</b>	Parâmetros das Isotermas de Adsorção para solução com 10% de sal.....	109
<b>Tabela 25:</b>	Parâmetros das Isotermas de Adsorção para solução com 0% de sal.....	110
<b>Tabela 26:</b>	Parâmetros das Isotermas de Adsorção para solução com 1% de sal.....	111
<b>Tabela 27:</b>	Parâmetros das Isotermas de Adsorção para solução a 25°C com 6% de Cloreto de Sódio.....	115
<b>Tabela 28:</b>	Parâmetros das Isotermas de Adsorção para solução a 45°C com 6% de Cloreto de Sódio.....	116
<b>Tabela 29:</b>	Parâmetros das Isotermas de Adsorção para solução a 70°C com 6% de Cloreto de Sódio.....	117
<b>Tabela 30:</b>	Condições mais adequadas para remoção do corante Preto 5.....	119
<b>Tabela 31:</b>	Parâmetros das Isotermas de Adsorção para o corante Preto Reativo 5 – melhores condições.....	119
<b>Tabela 32:</b>	Parâmetros das Isotermas de Adsorção para o corante Laranja Reativo 16.....	121
<b>Tabela 33:</b>	Parâmetros das Isotermas de Adsorção para primeira reativação.....	126

<b>Tabela 34:</b>	Parâmetros das Isotermas de Adsorção para segunda reativação.....	127
<b>Tabela 35:</b>	Parâmetros das Isotermas de Adsorção para terceira reativação.....	128
<b>Tabela 36:</b>	Toxicidade do corante Reativo Preto 5 com <i>Artemia salina</i> , após 24 horas de incubação.....	130
<b>Tabela 37:</b>	Toxicidade aguda com <i>Daphnia magna</i> após 48 horas de exposição.....	131
<b>Tabela 38:</b>	Quantificação da análise química do carvão ativado utilizando MEV.....	134
<b>Tabela 39:</b>	Quantificação da análise química do carvão ativado após processo de tratamento.....	135
<b>Tabela 40:</b>	Quantificação da análise química do carvão reativado: puro.....	137
<b>Tabela 41:</b>	Quantificação da análise química do carvão reativado: saturado – 2ª adsorção.....	137
<b>Tabela 42:</b>	Caracterização textural dos adsorventes reativados 1ª Reativação.....	137
<b>Tabela 43:</b>	Resultados da Proposta 1 – coagulação seguida de adsorção.....	138
<b>Tabela 44:</b>	Resultados da Proposta 2 – adsorção seguida de coagulação.....	138

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1:</b>	Fluxograma das etapas de uma indústria têxtil para a produção de tecido.....	23
<b>Figura 2:</b>	Classificação das isotermas de adsorção.....	52
<b>Figura 3:</b>	Proposta 1 - Esquema principal de tratamento.....	59
<b>Figura 4:</b>	Proposta 2 - Esquema de tratamento do processo inverso.....	60
<b>Figura 5:</b>	Estrutura dos corantes reativos: (a) Preto 5, (b) Laranja 16.....	61
<b>Figura 6:</b>	Phmetro Quimis, modelo Q-400M2.....	65
<b>Figura 7:</b>	Espectrofotômetro Shimadzu, modelo UV mini 1240.....	66
<b>Figura 8:</b>	Equipamento <i>Jar Test</i> , Nova Ética.....	67
<b>Figura 9:</b>	pH ótimo para a remoção de corantes reativos no processo de coagulação-floculação-sedimentação. GMR: 175 rpm – 1,40 min. para ambos os corantes, GML: 20 rpm – 25 min. para Preto 5 e 15 rpm – 10 min. para Laranja 16. Tempo de sedimentação de 30 minutos. T = 25 ± 1°C.....	76
<b>Figura 10:</b>	Dosagem ótima de coagulante para a remoção de corantes reativos no processo de coagulação-floculação-sedimentação. GMR: 175 rpm – 1,40 min. para ambos os corantes, GML: 20 rpm – 25 min. para Preto 5 e 15 rpm – 10 min. para Laranja 16. Tempo de sedimentação de 30 minutos. T = 25 ± 1°C.....	77
<b>Figura 11:</b>	Dosagem ótima de alcalinizante para a remoção de corantes reativos no processo de coagulação-floculação-sedimentação. GMR: 175 rpm – 1,40 min. para ambos os corantes, GML: 20 rpm – 25 min. para Preto 5 e 15 rpm – 10 min. para Laranja 16. Tempo de sedimentação de 30 minutos. T = 25 ± 1°C.....	79
<b>Figura 12:</b>	Otimização da etapa de Mistura Lenta para a remoção de corantes reativos no processo de coagulação-floculação-sedimentação. GMR: 175 rpm – 1,40 minutos. Tempo de sedimentação de 30 minutos. T = 25 ± 1°C.....	80
<b>Figura 13:</b>	Otimização do Tempo de Sedimentação para a remoção de corantes reativos no processo de coagulação-floculação-sedimentação. GMR: 175 rpm – 1,40 minutos. Tempo de ML: 10 minutos. T = 25 ± 1°C.....	81
<b>Figura 14:</b>	Efeito do pH com a adição de sal à solução – Corante Preto 5.....	82
<b>Figura 15:</b>	Efeito do pH com a adição de sal à solução – Corante Laranja 16.....	83
<b>Figura 16:</b>	Corante Preto 5 pré-tratado.....	84
<b>Figura 17:</b>	Corante Laranja 16 pré-tratado.....	84
<b>Figura 18:</b>	Cinética de adsorção do corante Reativo Preto 5 com influência da agitação.....	85
<b>Figura 19:</b>	Isoterma de adsorção do corante Preto Reativo 5 com agitação constante.....	86
<b>Figura 20:</b>	Isoterma de adsorção do corante Preto Reativo 5 para solução em	

	repouso.....	87
<b>Figura 21:</b>	Isotermas de Langmuir para os casos de agitação e repouso.....	88
<b>Figura 22:</b>	Cinética de adsorção do corante Preto Reativo 5 para diferentes granulometrias do adsorvente.....	89
<b>Figura 23:</b>	Isoterma de adsorção do corante Preto Reativo 5 com granulometria do adsorvente entre 18 e 30 mesh.....	90
<b>Figura 24:</b>	Isoterma de adsorção do corante Preto Reativo 5 com granulometria do adsorvente entre 14 e 18 mesh.....	91
<b>Figura 25:</b>	Isotermas de Langmuir para diferentes granulometrias.....	92
<b>Figura 26:</b>	Cinética de adsorção do corante Preto Reativo 5 para diferentes valores de pH.....	93
<b>Figura 27:</b>	Isoterma de adsorção do corante Preto Reativo 5 para pH = 2.....	94
<b>Figura 28:</b>	Isoterma de adsorção do corante Preto Reativo 5 para pH = 3.....	95
<b>Figura 29:</b>	Isoterma de adsorção do corante Preto Reativo 5 para pH = 4.....	96
<b>Figura 30:</b>	Isoterma de adsorção do corante Preto Reativo 5 para pH = 7.....	97
<b>Figura 31:</b>	Isotermas de Langmuir para os diferentes valores de pH.....	98
<b>Figura 32:</b>	Cinética de adsorção do corante Preto Reativo 5 para diferentes temperaturas.....	99
<b>Figura 33:</b>	Isoterma de adsorção do corante Preto Reativo 5 a 25°C.....	100
<b>Figura 34:</b>	Isoterma de adsorção do corante Preto Reativo 5 a 45°C.....	101
<b>Figura 35:</b>	Isoterma de adsorção do corante Preto Reativo 5 a 70°C.....	102
<b>Figura 36:</b>	Isotermas de Langmuir para diferentes temperaturas, 25, 45 e 70°C.....	103
<b>Figura 37:</b>	Cinética de adsorção do corante Preto Reativo 5 com influência da adição de Cloreto de Sódio.....	104
<b>Figura 38:</b>	Cinética de adsorção do corante Laranja Reativo 16 com influência da adição de Cloreto de Sódio.....	105
<b>Figura 39:</b>	Isoterma de adsorção do corante Preto Reativo 5 para solução com 0% de sal.....	106
<b>Figura 40:</b>	Isoterma de adsorção do corante Preto Reativo 5 para solução com 3% de sal.....	107
<b>Figura 41:</b>	Isoterma de adsorção do corante Preto Reativo 5 para solução com 6% de sal.....	108
<b>Figura 42:</b>	Isoterma de adsorção do corante Preto Reativo 5 para solução com 10% de sal.....	109
<b>Figura 43:</b>	Isoterma de adsorção do corante Laranja Reativo 16 para solução com 0% de sal.....	110
<b>Figura 44:</b>	Isoterma de adsorção do corante Laranja Reativo 16 para solução com 1% de sal.....	111
<b>Figura 45:</b>	Isotermas de Langmuir para diferentes quantidades de cloreto de sódio – Preto Reativo 5.....	112
<b>Figura 46:</b>	Isotermas de Langmuir para diferentes quantidades de cloreto de sódio – Laranja Reativo 16.....	113
<b>Figura 47:</b>	Cinética de adsorção do corante Preto Reativo 5 com influência da temperatura e adição de Cloreto de Sódio.....	114
<b>Figura 48:</b>	Isoterma de adsorção do corante Preto Reativo 5 a 25°C com 6% de Cloreto de Sódio.....	115

<b>Figura 49:</b>	Isoterma de adsorção do corante Preto Reativo 5 a 45°C com 6% de Cloreto de Sódio.....	116
<b>Figura 50:</b>	Isoterma de adsorção do corante Preto Reativo 5 a 70°C com 6% de Cloreto de Sódio.....	117
<b>Figura 51:</b>	Isotermas de Langmuir para diferentes casos de temperaturas com a adição de cloreto de sódio.....	118
<b>Figura 52:</b>	Isotermas de Adsorção para o corante Preto Reativo 5 – melhores condições.....	119
<b>Figura 53:</b>	Curva da cinética de adsorção para o corante Laranja Reativo 16.....	120
<b>Figura 54:</b>	Isoterma de Adsorção para o corante Laranja Reativo 16 – melhores condições.....	121
<b>Figura 55:</b>	Cinética de dessorção para o corante Preto Reativo 5.....	122
<b>Figura 56:</b>	Dessorção da solução corante Preto 5 com 6% de sal.....	123
<b>Figura 57:</b>	Dessorção da solução corante Preto 5 com 0% de sal.....	123
<b>Figura 58:</b>	Cinética de adsorção do corante Preto Reativo 5 – carvão reativado.....	125
<b>Figura 59:</b>	Isoterma de Adsorção do corante Preto Reativo 5 – primeira reativação..	126
<b>Figura 60:</b>	Isoterma de Adsorção do corante Preto Reativo 5 – segunda reativação..	127
<b>Figura 61:</b>	Isoterma de Adsorção do corante Preto Reativo 5 – terceira reativação...	128
<b>Figura 62:</b>	Isotermas de Langmuir para os casos de adsorção com o carvão virgem e reativações.....	129
<b>Figura 63:</b>	Toxicidade com Artemia salina do corante Preto Reativo 5.....	130
<b>Figura 64:</b>	Análises de imagem do carvão ativado utilizando MEV.....	133
<b>Figura 65:</b>	Análise química do carvão ativado utilizando MEV.....	134
<b>Figura 66:</b>	Análise química do carvão ativado – saturado.....	135
<b>Figura 67:</b>	Análises de imagem: a) carvão reativado: puro; b) carvão reativado: saturado – 2ª adsorção.....	136
<b>Figura 68:</b>	Análise química do carvão reativado: a) carvão reativado: puro; b) carvão reativado: saturado – 2ª adsorção.....	136

## SIMBOLOGIA E NOMENCLATURA

<b>Å</b>	Angstroms
<b>ABNT</b>	Associação Brasileira de Normas Técnicas
<b>Abs</b>	Absorbância (adimensional)
<b>Al<sup>3+</sup></b>	Íon Alumínio
<b>AlCl<sub>3</sub></b>	Cloreto de Alumínio
<b>Al(OH)<sub>3</sub></b>	Hidróxido de Alumínio
<b>(Al(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>)</b>	Sulfato de Alumínio
<b>BET</b>	Brunauer, Emmet e Teller
<b>C<sub>0</sub></b>	Concentração inicial de adsorbato na fase fluida (mg/L)
<b>C<sub>e</sub></b>	Concentração de equilíbrio do soluto na fase fluida (mg/L)
<b>C<sub>eq</sub></b>	Concentração de equilíbrio de adsorbato (mg/L)
<b>C<sub>ref</sub></b>	Qualquer concentração de equilíbrio da fase líquida
<b>CETESB</b>	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental de São Paulo
<b>CL<sub>50</sub></b>	Concentração Letal
<b>Cm</b>	Centímetro
<b>CONAMA</b>	Conselho Nacional do Meio Ambiente
<b>CO<sub>2</sub></b>	Dióxido de Carbono
<b>EPA</b>	Agência de Proteção Ambiental
<b>FATMA</b>	Fundação do Meio Ambiente de Santa Catarina
<b>FeCl<sub>3</sub></b>	Cloreto Férrico
<b>Fe<sup>3+</sup></b>	Íon Férrico
<b>Fe(OH)<sub>3</sub></b>	Hidróxido de Ferro
<b>Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub></b>	Sulfato Férrico
<b>G (s<sup>-1</sup>)</b>	Gradiente de velocidade
<b>g/mol</b>	Grama por mol
<b>HCl</b>	Ácido Clorídrico
<b>H<sub>2</sub>O</b>	Água

<b>K</b>	Constante de equilíbrio de adsorção (adimensional)
<b>K<sub>F</sub></b>	Constante relacionada à capacidade de adsorção, característica para cada sistema
<b>K<sub>L</sub></b>	Constante de equilíbrio de adsorção (L/mg) ou constante de Langmuir
<b>L</b>	Litro
<b>Mg</b>	Miligrama
<b>Mm</b>	Milímetro
<b>Mm</b>	Micrômetro
<b>MEV</b>	Microscopia Eletrônica de Varredura
<b>ML</b>	Mistura lenta
<b>MR</b>	Mistura rápida
<b>N</b>	Intensidade de adsorção, característica para cada sistema
<b>NaCl</b>	Cloreto de Sódio
<b>Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></b>	Carbonato de Sódio
<b>NaOH</b>	Hidróxido de Sódio
<b>pH</b>	Potencial Hidrogeniônico
<b>POAs</b>	Processos Oxidativos Avançados
<b>q<sub>e</sub></b>	Quantidade de soluto adsorvido na fase sólida (mg/g)
<b>q<sub>m</sub></b>	Quantidade máxima de soluto adsorvido para uma monocamada completa (mg/g)
<b>R<sup>2</sup></b>	Coefficiente de correlação
<b>R<sub>L</sub></b>	Parâmetro de equilíbrio adimensional
<b>Rpm</b>	Rotação por minuto
<b>T</b>	Temperatura
<b>V</b>	Volume da solução (L)
<b>W</b>	Massa de adsorvente (g)

## RESUMO

A indústria têxtil consome quantidade considerável de água durante os processos de tingimento e acabamento. Os corantes são extensivamente usados e os efluentes descarregados em rios ou plantas de tratamento público são altamente contaminados. A introdução de cor nos corpos receptores pode provocar, além de poluição visual, forte interferência nos processos fotossintéticos naturais. O objetivo do presente trabalho foi investigar a remoção dos corantes reativos, Preto Reativo 5 e Laranja Reativo 16, através do processo combinado de tratamento coagulação/adsorção em carvão ativado. Um carvão ativado derivado de cascas de coco foi utilizado como adsorvente e cloreto de alumínio foi escolhido como coagulante. Visando obter as melhores condições de remoção dos corantes, verificou-se a influência dos seguintes parâmetros: dosagens de coagulante e alcalinizante, condições operacionais ótimas de agitação e sedimentação, pH da solução aquosa, agitação do banho, granulometria do adsorvente, temperatura da mistura e adição de sal (cloreto de sódio). Espectrofotometria foi a técnica de análise utilizada para medir a concentração do corante remanescente na fase fluida. Os modelos de isoterma de Langmuir, Freundlich e Radke & Prausnitz foram utilizados para correlacionar os resultados experimentais, tendo apresentado boa correlação. A eficiência de remoção foi de aproximadamente 90% e 84% para o Preto 5 e Laranja 16, respectivamente. Para a avaliação final do efluente obtido após o processo de coagulação e adsorção, foram realizados testes de toxicidade aguda com *Artemia salina* e *Daphnia magna*, verificando-se que o efluente final não era tóxico. O processo combinado coagulação/adsorção mostrou-se uma excelente opção para a remoção de corantes reativos.

Palavras chave: Coagulação; Adsorção; Corantes reativos; Cloreto de alumínio

## ABSTRACT

The textile industry consumes considerable amounts of water during the dyeing and finishing operations. Dyes are extensively used and hence wastewaters discharged in rivers or public sewage treatment plants are highly contaminated. The introduction of color in rivers can provoke, beyond visual pollution, strong interference in the natural photosynthetic processes. The aim of the present work was to investigate the removal of reactive dyes, Reactive Black 5 and Reactive Orange 16, through of combined process coagulation/adsorption in activated carbon. A coconut-based powdered activated carbon was used as an adsorbent and aluminum chloride was chosen as a coagulant. In order to get the best removal condition for these dyes, it was verified the influence of the following parameters: dosages coagulant and alkalinity, optimal operating conditions of agitation and sedimentation, aqueous solution pH, agitation, adsorbent particle size, temperature of mixture and addition of sodium chloride. Spectrofotometry was the technique used to measure the concentration of the dye remained in the fluid phase. Adsorption results of reactive dyes were analyzed by Langmuir, Freundlich and Radke & Prausnitz isotherms models and showed good correlation. The dye removal efficiencies were approximately 90% and 84%, for Black 5 and Orange 16, respectively. For the final evaluation of the effluent, obtained after the coagulation and adsorption process, acute toxicity tests were carried out with *Artemia salina* and *Daphnia magna*, and the results obtained showed that the final effluent was not toxic. The combined coagulation/adsorption process was an excellent option for removal of reactive dyes.

Keywords: Coagulation; Adsorption; Reactive dyes; Aluminum chloride

## 1 INTRODUÇÃO

A indústria têxtil gera efluentes com composição extremamente heterogênea e uma grande quantidade de material tóxico e recalcitrante, o que torna seu tratamento mais difícil. Esses efluentes apresentam uma forte coloração, uma grande quantidade de sólidos suspensos, pH altamente flutuante, temperatura elevada, grandes concentrações de DQO, considerável quantidade de metais pesados (Cr, Ni ou Cu), compostos orgânicos clorados e surfactantes (ARAUJO e YOKOYAMA, 2006).

Em termos ambientais, pode-se dizer que estas duas últimas décadas foram marcadas, no Brasil, por uma crescente conscientização dos cidadãos e empresas sobre os danos causados por uma verdadeira miríade de atividades humanas, quer nas suas mais elementares atividades em seus lares, quer nas indústrias (MOZETO e JARDIM, 2002).

Na indústria, em geral há uma demanda muito grande por água de boa qualidade e grande parte do referido volume será eliminado para corpos receptores com uma alta carga de matéria orgânica e sólidos, motivo pelo qual águas residuárias geradas em todos os processos industriais devem passar por um tratamento específico.

A indústria têxtil contribui significativamente para a poluição dos rios em algumas regiões do Brasil (CAMMAROTA e COELHO, 2001). Grande número desses efluentes constitui-se em contaminantes orgânicos e inorgânicos que são responsáveis pelos muitos males que nossos ecossistemas vêm sofrendo e, outros muitos que atingem aos homens (MOZETO e JARDIM, 2002).

Os processos de tratamento a serem adotados, as suas formas construtivas e os materiais a serem empregados são considerados a partir dos seguintes fatores: a legislação ambiental regional; o clima; os custos de investimento; os custos operacionais; a quantidade e a qualidade do lodo gerado na estação de tratamento; a segurança operacional relativa aos vazamentos de produtos químicos utilizados ou dos efluentes; explosões; geração de odor; possibilidade de reuso dos efluentes tratados (GHANDI, 2005).

Existem muitos processos que já têm sido aplicados para a remoção de cor de efluentes industriais, como, processos de adsorção, precipitação, degradação química, eletroquímica e fotoquímica, biodegradação e outros (COOPER, 1995).

A adsorção de compostos orgânicos em carvão ativado é uma das tecnologias mais importantes utilizada para tratamento de efluentes industriais. Seu poder adsorvente é proveniente da alta área superficial e de uma variedade de grupos funcionais em sua superfície (DUAN *et al.*, 2002; GUILARDUCI *et al.*, 2006.).

Grande parte dos materiais presentes em um efluente têxtil, e responsáveis por sua contaminação, não são possíveis de serem removidos pela simples separação física. Os processos físico-químicos aplicados com o objetivo de clarificar efluentes são baseados na desestabilização dos colóides por coagulação-floculação, e separação das fases por sedimentação ou flotação (GHANDI, 2005). No entanto, existem alguns compostos, como fenóis, que não podem ser totalmente removidos apenas com o processo de coagulação. Nestes casos, quando o tratamento é insatisfatório, outros processos são necessários (TOMASZEWSKA *et al.*, 2004).

Têm surgido cada vez mais evidências que o uso de processos combinados é capaz de superar os prejuízos de uma operação unitária individual e realça todo o desempenho do tratamento (PAPIC *et al.*, 2004; CHAKRABORTY *et al.*, 2005; SOLMAZ *et al.*, 2007).

O objetivo deste estudo foi avaliar a eficiência do processo de pré-tratamento coagulação-floculação-sedimentação combinado com adsorção para remoção de cor de efluentes têxteis; investigar formas de reaproveitamento do adsorvente utilizado, e também determinar as condições ótimas de operação para os dois processos, como por exemplo, dosagem de coagulante, pH, temperatura e adição de agentes auxiliares nos processos.

O presente trabalho está estruturado em 6 capítulos. No capítulo 2, são apresentados os objetivos. No capítulo 3 é apresentada uma revisão bibliográfica sobre a indústria têxtil e os métodos para tratamento do efluente têxtil. No capítulo 4 são apresentados os métodos e materiais empregados nos ensaios experimentais. Os resultados experimentais obtidos são apresentados e discutidos no capítulo 5. No capítulo 6 são apresentadas as conclusões e sugestões para os próximos trabalhos.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo Geral

Este trabalho tem como objetivo avaliar a eficiência do processo combinado, coagulação-floculação-sedimentação e adsorção no tratamento de efluentes têxteis para completa remoção de corantes.

### 2.2 Objetivos Específicos

#### 2.2.1 Processo 1: Pré-Tratamento – coagulação-floculação-sedimentação

- Determinar o pH e as concentrações ótimas do coagulante e do alcalinizante através de ensaios em *Jar Test*;
- Determinar as condições operacionais ótimas de agitação e sedimentação;
- Verificar a eficiência na remoção de cor com a adição de cloreto de sódio.

#### 2.2.2 Processo 2: Tratamento Secundário – adsorção

- Analisar a influência da agitação da solução na remoção dos corantes;
- Estudar a influência da granulometria do adsorvente na remoção de corantes;
- Verificar a influência do pH da solução aquosa na remoção dos corantes;
- Avaliar o efeito da temperatura no processo de remoção de cor;
- Verificar a eficiência na remoção de cor com a adição de cloreto de sódio;
- Avaliar a capacidade de dessorção do adsorvente em estudo;
- Estudar a eficiência de adsorção após a reativação do adsorvente saturado de corante;
- Caracterizar o adsorvente utilizado através da análise de imagem (MEV) e composição química;
- Determinar a porosidade do material adsorvente através de análise no equipamento Quantachrome Autosorb-1C;
- Avaliar o grau de toxicidade do tratamento acoplado e do corante.

### **3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

Serão abordados no capítulo referente à revisão bibliográfica aspectos sobre a indústria têxtil, como: processo de produção têxtil, agentes químicos auxiliares, tipos de corantes, toxicidade, efluente têxtil e seus métodos de tratamento. Em seguida serão descritos os métodos de tratamento utilizados no desenvolvimento experimental do trabalho, como o tratamento físico-químico coagulação-floculação-sedimentação e o processo de adsorção, especificando seus fundamentos e aplicações.

#### **3.1 Indústria Têxtil**

A indústria têxtil desempenha um papel importante na economia de muitos países. No Brasil, esta indústria se destaca entre os oito setores mais importantes da atividade industrial, ocupando os primeiros lugares em empregos diretos e em faturamento. Embora as diferenças tecnológicas entre as pequenas e grandes indústrias sejam bastante significativas, todas têm em comum a particularidade de utilizar grandes quantidades de água. Este fato, associado ao baixo aproveitamento dos insumos (corantes, detergentes, engomantes, amaciantes, etc.), faz com que a indústria têxtil seja responsável pela geração de grandes volumes de resíduos, com elevada carga orgânica e forte coloração (SOUZA e PERALTA-ZAMORA, 2005).

Os estados de Santa Catarina e São Paulo são os maiores pólos têxteis em volume de produção do Brasil. Os processos e despejos gerados pela indústria têxtil variam à medida que a pesquisa e o desenvolvimento produzem novos reagentes, novos processos e novas técnicas, e também de acordo com a demanda do consumo por outros tipos de tecidos e cores. Numerosas operações são necessárias a fim de dar ao tecido o máximo de propriedades, gerando assim, em cada etapa, diferentes despejos.

O setor têxtil produz uma diversidade de produtos incluindo artigos de mesa, banho, cortinas, tapetes, jeans, entre outros, sendo cada um destes produzidos de forma distinta, gerando uma gama considerável de fluxos produtivos.

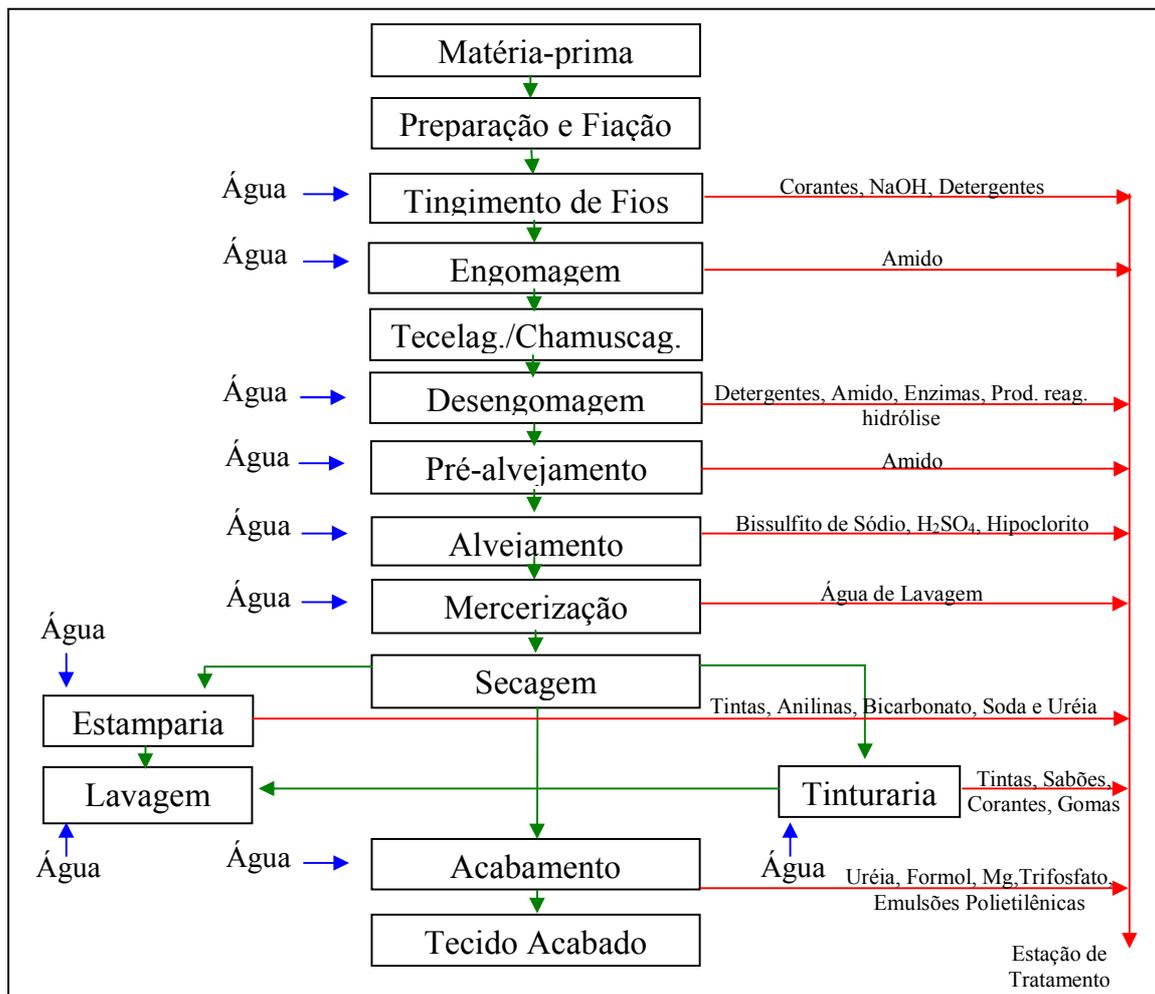
### **3.1.1 Processo de Produção Têxtil**

A cadeia têxtil é formada pelos setores de fiação, tecelagem, malharia, beneficiamento e confecção.

As fibras têxteis podem ser divididas em dois grandes grupos denominados fibras naturais e sintéticas. As fibras naturais mais utilizadas são baseadas em celulose e proteína, presentes na lã, seda, algodão e linho. As fibras sintéticas são comercializadas como viscose, poliamida, poliéster e acrílico (GUARATINI e ZANONI, 2000).

A fiação é a etapa em que as fibras têxteis são transformadas em fios. A tecelagem é a etapa de transformação dos fios em tecidos planos. A malharia é a etapa de transformação dos fios em tecidos de malha. O beneficiamento é a etapa de preparação do tecido para seu uso final, podendo envolver os processos de tingimento, estampagem e acabamento. A confecção é a etapa de fabricação dos artigos têxteis que serão colocados à disposição dos consumidores nos pontos de venda.

A indústria têxtil tem como objetivo a transformação de fibras em fios, de fios em tecidos e de tecidos em peças que serão comercializadas. Assim sendo, as etapas de trabalho para a produção de tecido são apresentadas na Figura 1.



**Figura 1:** Fluxograma das etapas de uma indústria têxtil para a produção de tecido.

Fonte: BRAILE, P.M.; CAVALCANTI, J.E.W.A. Manual de tratamento de águas residuárias industriais, São Paulo, Cetesb, 1993.

#### a) Matéria-prima

A matéria-prima vem acondicionada em fardos de algodão, rayon-viscose, poliéster ou de nylon.

#### b) Preparação da fiação e fiação

A matéria-prima é processada nos abridores, batedores, cardas, passadores, penteadeiras, maçaroqueiras, filatórios, retorcedeiras e conicaleiras.

### c) Tingimento de fios

Tingimento é um processo químico pelo qual as fibras têxteis sintéticas, naturais ou artificiais, através de propriedades químicas dos corantes, adquirem cor.

Os fios seguem em rolos ou em bobinas para a tinturaria e são aquecidos. Em seguida, são imersos em soluções de soda cáustica e detergentes para a remoção das gorduras do algodão. Logo após é feita a imersão em bobinas nas autoclaves, e em banhos contendo corantes. O tempo de banho de tingimento é determinado pela cor desejada. Os despejos gerados nessa etapa são principalmente corantes, soda cáustica e detergentes.

### d) Engomagem

É o processo pelo qual passam os fios visando aumentar a resistência mecânica, passando por uma solução de goma a quente, formando os urdumes engomados para a tecelagem.

Os fios a serem aplicados no urdume podem ser engomados com amido, alfarroba, goma de carboximetilcelulose, álcool polivinílico, etc. Os fios são engomados a uma temperatura de aproximadamente 100°C, através de processos contínuos ou por imersão.

### e) Tecelagem

É o processo pelo qual os fios são transformados em tecido nos teares. Nesta etapa não há geração de resíduos.

### f) Chamuscagem

É a queima da penugem do tecido, obtida pela passagem do mesmo em contato com a chama direta.

#### g) Desengomagem e lavagem

A desengomagem é a remoção, através do emprego de produtos químicos, da goma aplicada ao tecido antes da tecelagem. As fibras sintéticas são geralmente engomadas com gomas solúveis em água, que são facilmente removidas por lavagem com água quente, ou no processo de cozimento. As fibras naturais, tais como algodão, são muitas vezes engomadas com gomas ou mistura de gomas e outros materiais. A remoção das gomas antes do cozimento é necessária porque elas podem reagir e causar a mudança de cor quando exposto ao hidróxido de sódio no cozimento (EPA,1997).

A carga poluidora do efluente da desengomagem resulta de aditivos usados na receita da goma, surfactantes, enzimas, ácidos, álcalis e a própria goma. Essa operação de desengomagem é responsável por cerca de 50% de carga orgânica do despejo têxtil.

#### h) Pré-alveamento

É um processo de branqueamento que remove as impurezas das fibras, fios ou tecido através da lavagem. Normalmente são utilizadas soluções alcalinas para o cozimento, porém em alguns casos soluções solventes também podem ser usadas. O procedimento de cozimento específico, adição de produtos químicos, temperatura e tempo de processo variam com o tipo de fibra, fio e estrutura do tecido. As impurezas podem incluir lubrificantes, sujeira e outros materiais naturais, gomas solúveis em água, agentes antiestáticos e tintas residuais usadas para identificação do fio (EPA, 1997).

Outro processo bastante usado também com essa finalidade é a purga. É utilizada geralmente para tingimento de cores escuras, pois estas exigem um tecido em condições adequadas para fixação dos corantes.

#### i) Alveamento

O alveamento consiste no branqueamento do substrato têxtil, de forma mais apurada, para a obtenção de uma malha ou tecido com bastante nitidez e uniformidade. Essa operação é necessária se o tecido acabado for branco ou tinto em cores claras. É um

processo de oxidação geralmente realizado com peróxido de hidrogênio, hipoclorito de sódio ou clorito de sódio. Substâncias auxiliares, tais como ácido sulfúrico, ácido clorídrico, soda cáustica, bissulfito de sódio e surfactantes, são usados durante o processo e no enxágüe final, contribuindo com a carga poluidora. Os efluentes do alvejamento normalmente possuem um alto conteúdo de sólidos com baixo ou moderado nível de DBO (PERES e ABRAHÃO, 1998).

#### j) Mercerização

A mercerização é um processo químico que proporciona ao material celulósico brilho acentuado, maior afinidade aos corantes, toque mais macio, maior resistência mecânica, maior absorção e encolhimento. É realizada exclusivamente em tecidos de algodão; consiste na imersão do tecido em solução forte de soda cáustica, seguido por uma lavagem ácida para neutralizar o pH.

#### k) Estamparia

Nesta etapa os tecidos já estão quase acabados no seu beneficiamento. O processo de estamparia pode ser o toque final para os produtos já confeccionados, que receberão estampas por quadros, ou seja, a estampagem é feita em algum ponto de sua extensão física. Os tecidos são muitas vezes estampados com cores e estampas usando uma variedade de técnicas e tipos de equipamentos. Das numerosas técnicas de estampar, a mais comum é a tela rotativa (rolos). São usados pigmentos em cerca de 80 a 85% do total das operações de estampagem e não são necessárias etapas de lavagem (EPA, 1997).

#### l) Tinturaria

O tingimento pode ocorrer por três métodos, de acordo com a maneira de introdução do corante na fibra: Têm-se o tingimento por exaustão, que consiste na difusão do corante dissolvido para o interior das fibras, podendo ser contínuo ou em batelada; o tingimento com pigmentos, que é a deposição do corante insolúvel sobre a fibra e fixação com um

ligante; e por último o tingimento com géis, consistindo na incorporação do corante durante a produção de fibras sintéticas.

Os produtos auxiliares usados no tingimento podem fazer parte integrante do processo, como agentes redutores para tingimento com corantes a cuba, ou podem levar a melhorias do produto, tais como uniformidade do tingimento, propriedades de solidez, etc. Esta etapa é executada para conferir cor aos fios ou tecidos e para aumentar o valor do produto.

#### m) Lavagem

Os tecidos estampados, tingidos e os que se destinam direto ao corte, são lavados em ensaboadeiras. A lavagem pode ser feita nas próprias máquinas que fazem o tingimento. Podem ser usadas lavadoras com fluxo contracorrente, onde o tecido entra por um lado e a água limpa pelo outro (ponto de saída do tecido), de modo que o tecido na sua saída é enxaguado com água limpa, saindo livre de impurezas acumuladas na operação.

#### n) Acabamento

O acabamento pode ser realizado por tratamento químico ou mecânico para melhorar no tecido algumas propriedades como aparência, brilho, toque, caimento, resistência, estabilidade, repelência à sujeira à água e ao fogo. O acabamento mecânico pode envolver cardação, calandragem ou outros tratamentos físicos usados para aumentar o brilho e toque aos tecidos têxteis. O acabamento químico pode conferir aos tecidos uma variedade de propriedades, desde diminuição da eletricidade estática ao aumento da resistência à chama.

### **3.1.2 Produtos Químicos Auxiliares**

Nos processos de tingimento de fibras têxteis, além dos corantes que visam o tingimento da fibra, encontram-se presentes outras substâncias que permitem que ocorra o

fenômeno de adsorção do corante. A adsorção e retenção do corante dentro da fibra pode ser química, física ou ambas, dependendo da fibra e do corante.

Podem estar presentes em um banho de tingimento compostos químicos como: corantes, fixadores, seqüestrantes, retardadores e carregadores (“*carriers*”), entre outros.

Na etapa de acabamento têxtil também são utilizados diversos produtos químicos com a finalidade de conferir as propriedades necessárias tais como: peso, toque, recuperação da ruga, vinco permanente, impermeabilidade, fungicida, antitraça, antiencolhimento, etc. Estes produtos químicos podem ser classificados em: ácidos, bases, sais, oxidantes, redutores, solventes orgânicos e produtos orgânicos diversos. Os sais em geral são aplicados nos banhos de tingimento para aumentar a eficiência na fixação do corante à fibra do tecido, facilitando a fixação do corante no tecido.

Os produtos químicos auxiliares utilizados no processo de tingimento na indústria têxtil são formulações à base de tensoativos, que são substâncias constituídas por uma parte hidrofílica (polar) e uma parte hidrofóbica (apolar) que tem a propriedade de reduzir a tensão superficial dos líquidos. Conforme são combinados os diferentes tensoativos obtém-se uma determinada ação e, conseqüentemente, uma diferente aplicação. A formulação normalmente se baseia em uma base (tensoativa ou não) e demais tensoativos auxiliares.

A ação dos tensoativos nas diferentes aplicações têxteis é definida por Steinhart (2000) da seguinte forma:

“*Carriers*”: são substâncias químicas adicionadas ao banho de tingimento com o objetivo de alcançar a dispersão de corantes sobre poliésteres num tempo razoável. Eles são prejudiciais ambientalmente já que geralmente são derivados policlorados do bifenilo ou tricloroetileno. Um corante comercial é uma mistura de corante e carregador (“*carrier*”).

*Igualizantes*: são produtos específicos para determinadas fibras ou corantes. Na escolha de um igualizante, é relevante determinar o tipo de fibra a ser tingida e o tipo de corante escolhido. Existem três tipos de ação dos igualizantes: ter afinidade com a fibra, ter afinidade com o corante e, não ter afinidade com o corante ou fibra, tendo sua ação exclusivamente na alteração da tensão superficial.

*Retardantes*: são agentes químicos adicionados ao banho de tingimento para reduzir a taxa na qual o corante se adsorve na fibra; são adicionados para evitar uma sobrecoloração de um tecido.

*Dispersantes:* também conhecidos como colóides protetores, têm como função principal impedir a reaglomeração dos sólidos, ou seja, manter melhor a dispersão.

*Umectantes:* esses tensoativos têm como função principal emulgar o ar presente no tecido em água, mais especificamente substituir as superfícies de contato ar/tecido por uma superfície de contato água/tecido.

*Detergentes:* são tensoativos que possuem a propriedade de umectar os substratos têxteis, permitindo que, pela quebra da tensão superficial da água, a sujeira seja facilmente removida do material para a fase líquida. Mantêm em suspensão as partículas removidas não permitindo que se reaglomerem e se depositem na superfície do substrato. Têm a propriedade de emulsionar as gorduras ou óleos presentes nos substratos têxteis.

*Antiespumantes:* agem na estrutura da espuma fazendo com que a mesma perca elasticidade e se rompa.

*Amaciantes:* conferem a sensação de maciez e volume, que é dada pela parte hidrófoba da base amaciante. Por esse motivo, a absorção de água dos materiais têxteis fica prejudicada com a aplicação de um amaciante.

Na Tabela 1 são apresentados os produtos químicos auxiliares mais utilizados no processo de tingimento.

**Tabela 1:** Auxiliares químicos utilizados no processo de tingimento

Descrição	Composição	Função
Ácidos	Acético e Sulfúrico	Controle de pH
Bases	Hidróxido de Sódio Carbonato de Sódio	Controle de pH
Seqüestranes	EDTA	Seqüestrante
Dispersantes e Surfactantes	Aniônicos, catiônico e não-iônicos	Amaciantes, Dispersantes de corantes
Agentes oxidantes	Peróxido de Hidrogênio Nitrito de Sódio	Insolubilizante de corantes
Agentes redutores	Hidrosulfito de Sódio Sulfeto de Sódio	Remoção de corantes não reagidos, solubilizante
Carregadores “Carriers”	Organoclorados	Aumento da absorção

Fonte: PERES e ABRAHÃO, 1998.

### 3.1.3 Corantes

A tintura de tecidos é uma arte que começou há milhares de anos e a disponibilidade comercial de corantes é enorme. A tecnologia moderna utilizada no tingimento consiste em várias etapas que são escolhidas de acordo com a natureza da fibra têxtil, características estruturais, classificação e disponibilidade do corante para a aplicação, propriedades de fixação compatíveis com o destino do material a ser tingido, considerações econômicas, etc. (GUARATINI e ZANONI, 2000).

Considerando o volume descartado e a diversidade na composição, o efluente da indústria têxtil é classificado como o mais poluente de todos os setores da indústria química, uma vez que, no Brasil, a indústria têxtil utiliza aproximadamente 20 ton./ano de corantes e cerca de 20% são descartados como efluentes (SANTANA e MACHADO, 2002; DALLAGO *et al.*, 2005).

Os corantes são aplicados, geralmente, através da passagem do tecido em uma solução aquosa do corante. Este deve migrar para a fase sólida (tecido) e não sair com

adição de água. A retenção das partículas do corante pelas fibras do tecido envolve várias forças atrativas, incluindo interação iônica, forças de Van der Waals e ligações de hidrogênio.

A classificação dos corantes pode ser feita de diversas maneiras, como por exemplo, de acordo com sua constituição molecular, método de aplicação, tipo de excitação eletrônica quando expostos à luz, etc. Porém a classificação mais utilizada é a adotada pelo Colour Index, publicada pela Society of Dyers and Colourists:

Corantes Reativos

Corantes à Cuba ou à Tina

Corantes Dispersos

Corantes Diretos

Corantes Ácidos

Corantes Básicos

Corantes ao Enxofre

Corantes Mordentes

Corantes Naturais

#### a) Corantes Reativos

São os corantes que contêm um ou mais grupos reativos capazes de formar ligações covalentes com um átomo de oxigênio, nitrogênio ou enxofre de substratos, tais como, fibras celulósicas (grupo hidroxil), fibras protéicas (grupos amino, hidroxil e mercaptano) e poliamidas (grupo amino) (TROTMAN, 1975; ZOLLINGER, 2003). A molécula do corante reativo pode ser definida pelos seguintes sistemas estruturais:

*Unidade cromófora:* é parte responsável pelo fenômeno da cor, aproximadamente 80% dos corantes reativos apresentam em suas estruturas moleculares o grupamento cromóforo azo ( $-N=N-$ ). Alguns dos cromóforos usados são: mono e diazo, trifenodioxazina, ftalocianina e antraquinona e seus derivados (ZOLLINGER, 2003; ASPLAND, 1992).

*Grupo de Solubilização:* todos os corantes reativos contêm grupos sulfonato de sódio ( $-\text{SO}_3\text{Na}$ ) para solubilização em meio aquoso. Assim dissolvem em água formando ânion sulfonato colorido e cátion sódio. Muitos destes corantes apresentam de 1 a 4 grupos sulfonatos (ZOLLINGER, 2003; ASPLAND, 1992).

*Grupo Reativo:* pode formar uma ligação covalente com as fibras de celulose por reações de adição ou substituição nucleofílica. As moléculas dos corantes reativos apresentam várias características estruturais específicas. Existem dois tipos principais: tipo estrutural de anel (heterocíclico) e outro tipo vinilsulfona ( $-\text{SO}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ ). O primeiro corante comercial com dois grupos reativos (vinilsulfona) foi o Preto Reativo 5 denominado bifuncional, recomendado para fibras celulósicas e lã (ZOLLINGER, 2003; ASPLAND, 1992).

O maior problema ambiental associado ao uso de corantes reativos é sua perda durante o processo de tingimento. A eficiência de fixação ocorre entre 60% e 90%, conseqüentemente, uma grande quantidade de corantes não fixados é liberada nas águas de rejeito (PELEGRINI *et al.*, 1999; PERALTA-ZAMORA *et al.*, 2003; KONSTANTINOOU e ALBANIS, 2004).

#### b) Corante à Cuba ou à Tina

A classe química destes corantes são as antraquinonas e índigos. São usados, principalmente, no tingimento e estamparia de algodão e fibras celulósicas, ou em produtos que requeiram boa resistência a vários agentes. Apresentam ótima solidez à lavagem e luz. São corantes insolúveis em água e podem ser convertidos em compostos leuco-solúveis por ação de meio alcalino (NaOH) e agente redutor tal como hidrossulfito de sódio. Como a produção química de hidrossulfito de sódio pode causar problemas ecológicos, o custo operacional dessa classe de corante tem sido bastante alto.

#### c) Corantes Dispersos

São suspensões de compostos orgânicos finamente divididos insolúveis em água. É uma das classes de corantes mais utilizadas devido a sua área de aplicação (fibras químicas

ou hidrofóbicas tais como poliéster, nylon, diacetato de celulose, triacetato de celulose e fibras acrílicas). Durante o processo de tingimento, o corante sofre hidrólise e a forma originalmente insolúvel é lentamente precipitada na forma dispersa sobre o substrato têxtil. Apresenta boa solidez à luz e resistência à lavagens a úmido e a seco.

#### d) Corantes Diretos

São corantes aniônicos solúveis em água e diferem dos corantes ácidos e básicos por apresentarem alta afinidade por fibras celulósicas. A afinidade do corante é aumentada pelo uso de eletrólitos, pela planaridade na configuração da molécula do corante ou a dupla ligação conjugada que aumenta a adsorção do corante sobre a fibra. Esta classe de corantes é constituída principalmente por corantes contendo mais de um grupo azo (diazo, triazo, etc.) ou pré-transformados em complexos metálicos. A grande vantagem desta classe de corantes é o alto grau de exaustão durante a aplicação e conseqüente diminuição do conteúdo do corante nas águas de rejeitos.

#### e) Corantes Ácidos

São conhecidos como corantes ácidos ou aniônicos devido à presença de grupos ácidos como o ácido sulfônico em sua molécula e contribuem com a diminuição do pH do efluente. São solúveis em água, têm aplicação em fibras protéicas e em fibras de poliamida sintética. Esses corantes possuem alta estabilidade, permanecendo praticamente intactos durante o processo de tingimento mesmo em severas condições de uso, não liberando o metal mesmo em condições desfavoráveis de pH e temperatura. Caracterizam-se por substâncias com estrutura química baseada em compostos azo, antraquinona, azina, xanteno, ketonimina, nitro e nitroso, que fornecem uma ampla faixa de coloração e grau de fixação.

#### f) Corantes Básicos

São corantes solúveis em água que produzem soluções catiônicas devido à presença de grupos amino, apresentam certa toxicidade pela presença de matéria-prima como a benzidina, considerada carcinogênica. Estes corantes são empregados em fibras sintéticas e em menor quantidade em fibras naturais como algodão, seda e lã. Apresentam baixa fixação e possuem cores brilhantes e seus despejos são de caráter alcalino.

#### g) Corantes ao Enxofre

A característica principal desta classe é a presença de enxofre na molécula. São insolúveis em água, porém solúveis em uma solução de sulfito de sódio o qual atua como agente redutor. Para serem utilizados, são inicialmente reduzidos a uma forma solúvel, quando passam a ter afinidade com fibras celulósicas. São trazidos à sua forma original insolúvel por oxidação. Estes compostos têm sido utilizados principalmente no tingimento de fibras celulósicas, conferindo cores como o preto, verde oliva, azul marinho, marrom, etc., apresentando boa fixação.

#### h) Corantes Mordentes

São considerados como uma subclasse dos corantes ácidos, combinando-se ao mesmo tempo com a fibra do substrato e com uma substância mordente, geralmente um complexo metálico de Alumínio, Cromo, Estanho ou Ferro, formando uma ligação bastante forte.

#### i) Corantes Naturais

São aqueles obtidos a partir de materiais animais ou vegetais, com pouco ou nenhum processamento químico, podendo ser do tipo mordente, à tina, diretos ou ácidos. Não existem, entretanto, corantes naturais dispersos, azóicos ou ao enxofre.

### 3.1.3.1 Toxicologia dos Corantes

O efluente de muitas instalações industriais contém grandes concentrações de compostos coloridos e, por esta razão, são facilmente visíveis ao penetrar em corpos d'água. A liberação destes compostos normalmente tóxicos representa um dos maiores problemas ambientais, pois tais substâncias apresentam alto grau de persistência, decorrente de sua composição química que normalmente envolve anéis aromáticos, ligações azóicas, aminas e grupos sulfônicos.

Os intermediários e subprodutos formados na degradação de muitos corantes podem apresentar um potencial altamente perigoso, como os dos corantes azo (aminas aromáticas), muito deles tóxicos e carcinogênicos. Esses compostos são difíceis de serem removidos da água devido à alta solubilidade e podem ser transportados pelo esgoto e permanecer nos corpos receptores. Outros podem ser acumulados por plantas expostas a efluentes da indústria têxtil e conseqüentemente passar para a cadeia alimentar, contaminando outros organismos (MUTHUKUMAR *et al.*, 2001; PADMAVATHY *et al.*, 2003; MARTINS *et al.*, 2006).

A ETAD (Ecological and Toxicological Association of the Dyestuff Manufacturing Industry), órgão internacional criado em 1974 com o intuito de minimizar os possíveis danos ao homem e ao meio ambiente, vem tentando fiscalizar a fabricação e o uso de corantes sintéticos. Também avalia os riscos causados pelos corantes e seus intermediários em relação a sua toxicidade e seus efeitos crônicos na saúde humana.

A avaliação da toxicidade de efluentes têxteis tem sido realizada com microcrustáceos como *Artemias*, *Daphnias*, *Ceriodaphnias* e *Mysidopsis*, que são utilizados como indicadores biológicos em estudos e controle da qualidade da água. Os testes com os organismos aquáticos consistem em se expor organismos representativos desse ambiente, durante um determinado período, a concentrações de uma ou mais substâncias, com diferentes parâmetros ambientais e avaliar os efeitos causados (RAND, 1980; SIQUEIRA *et al.*, 1998). Nos testes com *Artemia salina* a toxicidade é medida por 50% da concentração letal (CL<sub>50</sub>), onde a concentração analisada com morte dos microcrustáceos superior a este índice é considerada letal e tóxica ao meio ambiente.

A avaliação de corantes pela classificação química e colorística demonstrou que entre os mais tóxicos estão os corantes diazos e catiônicos. Pigmentos e corantes à cuba, por outro lado, têm uma baixa toxicidade, devido a sua pouca solubilidade em água e em sistemas lipofílicos (ABRAHAM *et al.*, 2003).

### 3.1.4 Efluente Têxtil

Os efluentes têxteis são provenientes dos processos de polimento, tinturaria, estampagem e acabamento, pois cada etapa dessas requer lavagens sucessivas. Em média, de 60 a 90% do consumo de água total é gasto na lavagem (DANESHVAR *et al.*, 2004; PENG e FAN, 2005).

Os despejos gerados no processo produtivo têm composição variada dependente da etapa. A Tabela 2 sintetiza os principais constituintes dos despejos em relação à etapa de geração.

**Tabela 2:** Despejos gerados no processo produtivo.

<b>Etapa</b>	<b>Constituintes dos Despejos</b>
Engomagem	Amido e gomas sintéticas à base de poliacrilatos
Pré-alvejamento	Umectantes, sais, soda cáustica, seqüestrantes e peróxidos
Alvejamento	Umectantes, sais, soda cáustica, seqüestrantes, peróxido e/ou cloro e neutralizadores
Tingimento	Corantes, seqüestrantes, sais, soda cáustica e/ou barrilha
Estamparia	Corantes, soda cáustica e gomas
Lavagem	Detergentes
Amaciamento	Amaciantes e deslizantes

Fonte: HASSEMER, 2000.

### 3.1.5 Métodos de Tratamento de Efluentes Têxteis

A grande diversidade e complexidade desses efluentes, aliadas a imposições da legislação que exigem tratamentos eficientes, têm levado ao desenvolvimento de novas

tecnologias que buscam o melhor e mais adequado tratamento, considerando custos, tempo e eficiência dos processos existentes na reciclagem e eliminação de toxicidade. A preocupação com a estética e qualidade do ambiente atingido por efluentes coloridos leva à busca de alternativas de descoloração (KAMIDA e DURRANT, 2005).

Muitos processos têm sido estudados para o tratamento de efluentes têxteis. Tratamento biológico por lodo ativado oferece alta eficiência na remoção de DQO, mas não é muito bom na eliminação de cores. Segundo Solmaz *et al.* (2006), oxidação química por ozônio, ou uma combinação de radiação-UV, ozônio e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, são de grande interesse, mas seus custos são muito altos para o tratamento de efluentes. Uma alternativa seria a aplicação destas técnicas em combinação com tratamentos convencionais (BES-PIÁ *et al.*, 2003). Processos de tratamentos convencionais, utilizando apenas um tipo de tratamento, não têm sido suficientes para alcançar uma remoção adequada dos contaminantes (FARIA *et al.*, 2005; CHOO *et al.*, 2007).

Os métodos combinados podem ser utilizados de maneira complementar, de tal forma que possam suprir deficiências apresentadas pelos processos quando aplicados isoladamente. Lee *et al.* (2006a) testaram os processos de coagulação-floculação e adsorção independentes e acoplados e concluíram que os resultados no processo combinado foram mais eficientes com uma remoção de 99,9% dos corantes estudados. Dados relevantes utilizando a mesma combinação de processos foram obtidos por Papic *et al.* (2004), com uma descoloração de 99,9% para os corantes reativos analisados e remoções superiores a 90% para carbono orgânico total e demanda química de oxigênio.

Ahmad e Puasa (2007) obtiveram bons resultados utilizando combinação do tratamento de coagulação química e sistema de ultrafiltração. Métodos de tratamento, combinando oxidação química e adsorção também têm sido estudados obtendo-se resultados significativos com sua aplicação (CHAKRABORTY *et al.*, 2005; DAMAS *et al.*, 2005).

Devido à extrema complexidade e diversidade dos compostos que podem ser encontrados nos efluentes têxteis é que surge uma preocupação constante em desenvolver processos direcionados a uma aplicação de tratamentos mais adequada. Estudos recentes propõem o uso de combinações de processos para obtenção de resultados mais eficientes no

tratamento de efluentes (MARCHETTO e FILHO, 2005; SOLMAZ *et al.*, 2007; UYAK *et al.*, 2007).

### **3.1.5.1 Processos Físicos**

Processos físicos de tratamento estão baseados em processos de separação de fases (sedimentação ou decantação, filtração, centrifugação, e flotação), transição de fases (destilação, evaporação e cristalização), transferência de fases (extração por solventes e adsorção) e processos de separação molecular, ou seja, processos baseados na utilização de membranas seletivas (microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração, osmose reversa e diálise).

De maneira geral, os procedimentos citados permitem uma depuração dos efluentes, entretanto, as substâncias contaminantes não são degradadas ou eliminadas, mas apenas transferidas para uma nova fase. Nestas novas fases, embora o volume seja significativamente reduzido, continua persistindo o problema, pois os poluentes encontram-se concentrados, sem serem efetivamente degradados. Apesar disto, a utilização dos métodos físicos como etapas de pré-tratamento ou polimento do processo final possui extrema importância em um tratamento efetivo (FREIRE *et al.*, 2000).

### **3.1.5.2 Processos Químicos**

São processos que vêm sendo investigados para o tratamento de efluentes resistentes, principalmente em relação aos tratamentos biológicos. Geralmente está associado a outro tipo de tratamento, seja ele físico ou biológico, e muitos deles estão sendo extensivamente estudados.

Alguns métodos químicos para tratamento de efluentes industriais incluem coagulação-floculação combinados com flotação, filtração, eletroflotação, métodos de oxidação convencionais por agentes oxidantes (ozônio), precipitação, incineração, irradiação ou processos eletroquímicos.

Amuda e Amoo (2007) estudaram a eficiência do processo coagulação-floculação como etapa de pré-tratamento em efluentes industriais e obtiveram uma remoção de até

99% dos compostos analisados, entre eles fósforo, sólidos em suspensão e demanda química de oxigênio.

A precipitação, assim como os métodos físicos, promove somente uma mudança de fase dos compostos, não eliminando completamente o problema ambiental.

A incineração constitui-se como um dos procedimentos mais clássicos para a degradação de resíduos. No entanto, a sua utilidade é muito duvidosa, porque além de ser muito cara, pode levar à formação de compostos mais tóxicos que o próprio efluente.

O tratamento eletroquímico pode oferecer opções viáveis para remediar problemas ambientais, particularmente de efluentes têxteis, pois não há consumo de produtos químicos e nem geração de lodo. Apresenta eficiência e economia na remoção de corantes e degradação de poluentes recalcitrantes.

Os processos denominados por Processos Oxidativos Avançados (POA) têm servido de alternativas para tratamento de compostos orgânicos recalcitrantes. Os POAs são baseados na geração do radical hidroxila ( $\cdot\text{OH}$ ) que tem alto poder oxidante e pode promover a degradação de vários compostos poluentes. É um dos processos mais comumente usados para descoloração, devido principalmente à simplicidade de aplicação. Esta técnica pode ser usada em grandes volumes de efluente, sendo razoavelmente rápida, porém apresenta um alto custo.

A cor, pelo menos do ponto de vista estético, é o primeiro parâmetro considerado em tratamento de efluentes. A necessidade de remoção de cor tem exigido estudo aprofundado que tem se intensificado a respeito da descoloração dos efluentes têxteis.

### **3.1.5.3 Processos Biológicos**

Tratamentos biológicos são os processos mais utilizados, uma vez que permitem o tratamento de grandes volumes de efluentes transformando compostos orgânicos tóxicos em  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  ou  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$ , com custos relativamente baixos.

A capacidade de certos microorganismos para degradar substâncias orgânicas tóxicas é um fato bem documentado. Em essência, o tratamento biológico fundamenta-se na utilização dos compostos tóxicos de interesse como substrato para o crescimento e a manutenção de microorganismos.

Entretanto, suas aplicações são geralmente restritas. O tratamento biológico requer uma grande extensão de área e é limitado pela sensibilidade das variações diurnas, bem como pela toxicidade de alguns produtos químicos. Estudos de biodegradabilidade indicam a possibilidade de redução da DQO e DBO dos efluentes por tratamentos biológicos. A remoção da cor é baixa, já que a maioria das moléculas de corante não são biodegradáveis.

### 3.2 Coagulação-Floculação

O processo de coagulação-floculação tem sido utilizado para o tratamento de água potável e de efluentes industriais, tanto como etapa de pré-tratamento como etapa de tratamento terciário. Os sais de metal hidrolizantes de ferro e alumínio são amplamente usados como coagulantes primários para promover a formação de agregados em efluentes e reduzir a concentração de corantes e outros compostos orgânicos dissolvidos.

A coagulação e a floculação são processos físico-químicos usados para agregarem colóides e partículas dissolvidas em flocos maiores, que podem ser facilmente sedimentados por gravidade e em seguida removidos (LICSÓ, 1997; KAWAMURA, 1996). O curto tempo de residência e o baixo custo tornam a coagulação química uma técnica usada largamente. A *American Water Works Association* (AWWA) sugere a coagulação como o melhor tratamento para remoção de cor de efluentes (American Water Works Association, AWWA, 1989).

Uma característica da maioria dos efluentes de indústrias têxteis é que uma grande parte dos poluentes permanece em forma coloidal (não dissolvida, porém não sedimentável) (HALLER, 1993).

Tomaszewska *et al.* (2004) obtiveram bons resultados na remoção de ácido húmico, cor e fenol em efluentes industriais por coagulação-floculação, seguida pela adsorção em carvão ativado, com um pH ótimo igual a 7. A cor e o fenol tiveram remoção em torno de 99% e o ácido húmico foi reduzido na faixa de 81-89%.

### **3.2.1 Coagulação**

O processo de coagulação descreve o efeito produzido pela adição de um produto químico sobre uma dispersão coloidal, resultando na desestabilização das partículas através da redução das forças que tendem a manter as mesmas afastadas (BAUMANN, 1971).

Considerando que o efluente bruto contém no seu interior suspensões e sistemas coloidais, responsáveis respectivamente pela turbidez e cor, torna-se necessário remover esses colóides, devendo-se desestabilizá-los. Isto é feito através da adição de coagulantes e eventualmente produtos auxiliares. A coagulação tem início assim que o coagulante é adicionado no efluente e dura fração de segundos; é dependente do pH, temperatura, quantidade de impurezas do meio líquido e dosagem de coagulante, ocorrendo sob condições de forte agitação (AMIRTHARAJAH e O'MELIA, 1990).

#### **3.2.1.1 Mistura Rápida**

O sistema de mistura rápida é uma parte importante para a etapa de coagulação. Seu propósito é dispersar rápida e uniformemente o coagulante por todo o meio líquido. Esse processo ocorre sob forte agitação e altos gradientes de velocidade, na faixa de 500 a 1000  $s^{-1}$ , variando de 1 a 2 minutos.

A eficiência da coagulação depende do tipo de coagulante, da dosagem do coagulante, e de uma mistura rápida adequada, pois a coagulação está relacionada com a formação dos primeiros complexos de cátions metálicos hidrolisados. Esta reação de hidrólise é muito rápida e, para haver a desestabilização dos colóides, é indispensável a dispersão de alguns gramas de coagulante sobre toda a massa de água em um tempo muito curto, o que implica na necessidade de aplicá-lo em uma região de grande turbulência proporcionando uma distribuição uniforme do coagulante à água (AZEVEDO NETTO, 1976).

### 3.2.1.2 Mecanismo de Coagulação

O fenômeno da coagulação caracteriza-se pela alteração da força iônica do meio. A literatura apresenta quatro principais formas de desestabilização de partículas coloidais: a) compressão da camada difusa, b) adsorção e neutralização, c) varredura, d) adsorção e formação de pontes.

#### a) Compressão da Camada Difusa

Concentrações elevadas de íons positivos e negativos acarretam acréscimo do número de íons na camada difusa que, para manter-se eletricamente neutra, tem seu volume reduzido, de tal modo que as forças de Van der Waals sejam dominantes, eliminando a estabilização eletrostática.

Dois aspectos são importantes nesse mecanismo de coagulação: i) para haver a coagulação, a quantidade de eletrólitos é praticamente independente da concentração de colóides na água. ii) para qualquer quantidade adicionada de eletrólitos, é impossível causar a reestabilização das partículas coloidais, ou seja, a reversão da sua carga, que passa a ser positiva (DI BERNARDO, 1993).

#### b) Adsorção e Neutralização de Cargas

Ao adicionar o coagulante na dispersão coloidal ocorrem interações entre coagulante-colóide e colóide-solvente. Segundo Mendes (1989), algumas espécies químicas são capazes de serem adsorvidas na superfície das partículas coloidais. Se essas espécies possuírem carga contrária à da superfície dos colóides, haverá desestabilização dos mesmos causada pelo coagulante em dosagens bem inferiores às da dupla camada.

A atração entre a superfície e a espécie adsorvida resulta, provavelmente, de interações como ligações de hidrogênio, reações de coordenação, ligações covalentes e reações de troca iônica (DI BERNARDO, 1993).

### c) Varredura

A formação de precipitados como  $\text{Al}(\text{OH})_3$  ou  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  poderá ocorrer dependendo da quantidade adicionada destes sais, do pH da mistura e da concentração de alguns tipos de íons na água. As partículas coloidais são envolvidas pelos precipitados e, como este mecanismo não depende da neutralização da carga dos colóides, a condição ótima da coagulação pode não corresponder àquela em que é mínimo o potencial zeta.

O mecanismo de varredura é intensamente utilizado nas estações de tratamento, pois os flocos resultantes são de maior tamanho e apresentam velocidades de sedimentação relativamente maiores do que os dos flocos obtidos com a coagulação realizada no mecanismo de adsorção-neutralização.

### d) Adsorção e Formação de Pontes

Este mecanismo ocorre por intermédio da utilização de compostos orgânicos sintéticos ou naturais, utilizados como coagulantes; pode apresentar sítios ionizáveis ao longo de suas grandes cadeias moleculares, podendo ser classificados como catiônicos, aniônicos e anfóteros.

#### **3.2.1.3 Potencial Zeta**

A medida do potencial elétrico entre a superfície externa da camada compacta e o meio líquido é chamada de Potencial Zeta e mede o potencial de uma partícula em movimento livre em um líquido.

As forças eletrostáticas atraem os íons de carga contrária ao colóide, enquanto que a agitação térmica e o movimento browniano são responsáveis pela distribuição homogênea na massa líquida. Esse sistema composto de cargas, superfície do colóide e camada do sinal contrário, é chamado de dupla camada.

O Potencial Zeta é uma função da carga da camada difusa e sua extensão é proporcional à velocidade, ou seja, quanto maior a densidade e extensão da camada difusa, maior será a velocidade da partícula dispersa sob a ação de um campo elétrico, ao passo

que o atrito entre as partículas e o líquido que contém a camada difusa será menor (AZEVEDO NETTO, 1976).

O Potencial Zeta é positivo quando as partículas migram do pólo positivo para o pólo negativo, e negativo quando ocorre o contrário.

As forças de Van der Waals, mais representativas que as forças gravitacionais, diminuem à medida que aumenta a distância entre as partículas, não tendo efeito significativo, a não ser quando as partículas estão muito próximas.

Quando estão muito próximas, as forças de Van der Waals provocam a aderência entre as partículas formando aglomerados passíveis de serem removidos. Para que isso ocorra, é necessário reduzir a força de repulsão eletrostática, ou seja, o Potencial Zeta (RICHTER e AZEVEDO NETTO, 1991).

#### **3.2.1.4 Coagulantes**

A determinação do melhor coagulante a ser utilizado e sua aplicação são muito importantes no tratamento de efluentes industriais.

Os coagulantes mais empregados são os inorgânicos, que são sais trivalentes de ferro e alumínio. Não há uma regra geral de qual coagulante é mais eficaz; deve-se analisar cada caso, e para isto faz-se o ensaio de jarros (*Jar Test*), onde se verifica a eficácia dos distintos produtos.

Korbutowicz-Kabsch (2006) e Shi *et al.* (2007) analisaram o desempenho de diferentes tipos de coagulantes e concluíram que a eficiência do processo estava diretamente relacionada à faixa de pH e dosagem de coagulante utilizada. A Tabela 3 mostra alguns tipos de coagulantes, relacionando a faixa de pH e dosagem de coagulante utilizada.

**Tabela 3:** pH e dosificação ótima dos principais coagulantes.

Coagulante	Dosagem (mg/L)	Faixa de pH
CaI	150-500	9-11
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	75-250	4,5-7
FeCl <sub>3</sub>	35-150	4-7
FeCl <sub>2</sub>	70-200	4-7
AlCl <sub>3</sub>	70-350	5-7

Fonte: SANTOS e SOARES, 2007.

Para reagir e formar flocos é necessário que a água contenha alcalinidade natural ou alcalinidade adicionada através dos auxiliares de coagulação. Os principais auxiliares de coagulação são: bicarbonato de sódio, carbonato de sódio, hidróxido de sódio, hidróxido de cálcio e óxido de cálcio (GÓES, 2007). Os dois produtos, coagulante e auxiliar de coagulação, são aplicados na água com agitação para se obter uma melhor homogeneização e formação dos flocos.

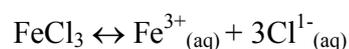
No momento em que um sal de alumínio ou ferro é adicionado no meio aquoso, ocorre inicialmente sua dissociação, seguida pela reação com a água, permitindo a formação de espécies mononucleares e polinucleares. A seguir serão mostradas algumas reações dos coagulantes:

a) Formação de Produtos de Hidrólise

Hidrolização do sulfato de alumínio, formando hidróxido de alumínio:

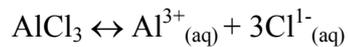


Hidrolização do cloreto férrico, formando hidróxido férrico:





Hidrolização do cloreto de alumínio, formando hidróxido de alumínio:



#### b) Formação de Hidróxido Insolúvel

Sulfato de alumínio com a alcalinidade do carbonato de sódio:



Cloreto férrico com a alcalinidade do carbonato de sódio:



Cloreto de alumínio com a alcalinidade do carbonato de sódio:



### 3.2.2 Floculação

É um processo no qual as partículas coloidais são colocadas em contato umas com as outras, de modo a permitir o aumento do seu tamanho físico, alterando, desta forma, a sua distribuição granulométrica.

Na floculação, procura-se o maior número possível de encontros e a formação de agregados maiores e mais densos (microflocos), que sejam eficientemente removidos por sedimentação ou filtração, ocorrendo em condições de agitação lenta.

A representação matemática da floculação tem sido baseada considerando o processo em duas etapas: transporte e atração.

O transporte levando à colisão das partículas é realizado devido à variação da velocidade do fluido/partícula resultante de:

- a) Movimento Browniano das partículas (floculação pericinetica);
- b) Gradientes de velocidade devido à agitação (floculação ortocinetica);
- c) Diferenças na velocidade de sedimentação/flotação das partículas individualmente (sedimentação diferencial).

A atração é então parte de um número de pequenas forças variáveis geralmente pertencentes à natureza da superfície da própria partícula.

Os dois preceitos são sucintamente expressos como uma taxa de colisões entre partículas de diferentes tamanhos. Os tamanhos das partículas envolvidas na colisão têm um efeito significativo nos valores de várias taxas de floculação (THOMAS *et al.*, 1999).

O fenômeno da floculação é afetado por fatores como: pH; um pH entre 6 e 7 está numa variação efetiva para floculação com alumínio, mas sais de ferro como cloreto férrico e sulfato férrico fornecem uma variação maior de pH para a formação dos flocos. A concentração do coagulante, temperatura, alcalinidade, tipo e concentração de íons no meio líquido; heterogeneidade de uma suspensão em relação ao tipo, tamanho e fração de volume de partículas; e o tipo de reator incluindo o grau de mistura e a variação na escala e intensidade da turbulência são fatores que devem ser levados em consideração (ERNEST *et al.*, 1995; AYOUB, 1996; MCCONHACHIE *et al.*, 1999).

De forma elementar, a floculação consiste nas colisões de partículas desestabilizadas (mecanismo de adsorção-neutralização), ou através de colisões entre colóides e partículas floculentas, formada pela presença de hidróxidos devido à adição de coagulantes inorgânicos (mecanismo de varredura).

### **3.2.3 Teste de Jarros**

As dosagens de coagulante e auxiliar de coagulação necessárias para o tratamento de um efluente são de difícil determinação de forma analítica, pois existem complexas inter-relações entre o coagulante químico e os diversos componentes presentes nos

efluentes a serem tratados. Para tanto, equipamentos conhecidos como *Jar Test* são utilizados para obter a dosagem mais eficiente e econômica de coagulante para uma determinada intensidade e duração de mistura.

As fases de ensaio do teste de jarros correspondem na prática às três etapas do processo: dispersão rápida do coagulante (coagulação), floculação e sedimentação. A quantidade exata de coagulante a ser determinada e o pH ótimo para que ocorra esta sedimentação serão determinados pela adição de quantidades crescentes do coagulante num pH pré-determinado (AZEVEDO NETTO, 1976).

### **3.3 Adsorção**

O fenômeno de adsorção é uma operação unitária que envolve o contato entre um sólido e um fluido, originando a transferência de massa da fase fluida para a superfície do sólido. Nesse processo as moléculas presentes na fase fluida são atraídas para a zona interfacial devido à existência de forças atrativas não compensadas na superfície do adsorvente (RUTHVEN, 1984). A efetividade da adsorção depende de fatores como: temperatura, polaridade da substância, pH da água, pressão e área da superfície - os sólidos porosos como o carvão são ótimos adsorventes.

A adsorção pode ocorrer em uma única camada de moléculas (adsorção unimolecular ou monomolecular), ou também pode ocorrer em diversas camadas (adsorção multimolecular) (CIOLA, 1981).

A estrutura molecular ou a natureza do adsorvente é particularmente importante no ordenamento do grau de adsorção que pode ocorrer; o tipo e a localização dos grupos funcionais responsáveis pela adsorção afetam sua adsorvidade. Além desses fatores, o diâmetro molecular do adsorbato também afeta a adsorção; compostos com diâmetros moleculares menores têm mais facilidade em difundir-se para o interior do sólido e conseqüentemente a adsorção é maior.

A adsorção tem sido considerada superior a outras técnicas para reuso de água em termos de custo inicial, flexibilidade e simplicidade de projeto, facilidade de operação, etc. Contudo, o primeiro passo para um processo de adsorção eficiente é a escolha de um

adsorvente com alta seletividade, alta capacidade e longa vida. Este deve também estar disponível em grandes quantidades a um baixo custo.

### **3.3.1 Tipos de Adsorção**

A técnica de adsorção tem ganhado um certo favoritismo com relação aos métodos convencionais devido à sua eficiência na remoção de poluentes. A adsorção pode ser química (quimissorção) ou física (fisissorção), dependendo das forças de interação envolvidas no fenômeno.

#### **3.3.1.1 Adsorção Física**

Na adsorção física não há a formação de ligações químicas. As moléculas são adsorvidas através de forças de Van der Waals; é um fenômeno reversível com baixo valor de calor de adsorção. Para este tipo de adsorção pode-se ter várias camadas de moléculas adsorvidas.

A fisissorção é o resultado de forças intermoleculares de atração relativamente fracas entre as moléculas do sólido e a substância adsorvida. Esta substância adsorvida não penetra dentro da estrutura do cristal do sólido e não se dissolve nele, mas permanece inteiramente sobre a superfície. Um exemplo é a adsorção de gases por carvão ativado, onde somente atuam forças de Van der Waals.

#### **3.3.1.2 Adsorção Química**

Na adsorção química, a substância adsorvida reage com a superfície do adsorvente havendo a formação de ligações químicas entre o adsorvente e o adsorbato, e envolve o rearranjo dos elétrons do fluido que interage com o sólido e a consequente formação da ligação química. O adsorbato sofre uma mudança química e é geralmente dissociado em fragmentos independentes, formando radicais e átomos ligados ao adsorvente (CIOLA, 1981; RUTHVEN, 1997).

Em muitos casos a adsorção é irreversível e é difícil de separar o adsorbato do adsorvente (FOUST, 1982). Neste tipo de adsorção forma-se uma única camada de substância adsorvida na superfície do adsorvente.

### 3.3.2 Cinética de Adsorção

O conhecimento da cinética de adsorção representa o primeiro passo para investigar as possibilidades de uso de um adsorvente em um determinado processo de separação.

O processo de adsorção de um fluido em um sólido poroso envolve as seguintes etapas:

- Transporte das moléculas do fluido do interior da fase fluida até a camada limite que circunda o sólido;
- Movimento das moléculas do fluido através da camada limite até a superfície externa do sólido e adsorção nos sítios superficiais externos;
- Difusão das moléculas do fluido no interior dos poros do sólido;
- Adsorção das moléculas do fluido nos sítios disponíveis na superfície interna do sólido.

Um dos vários processos anteriores pode ser muito mais lento que outros e, neste caso, ele determina a taxa de adsorção (CIOLA, 1981). A primeira etapa de adsorção pode ser afetada pela concentração do adsorbato e pela agitação. Portanto, um aumento da concentração do adsorbato pode acelerar a difusão das moléculas da solução para a superfície do sólido (SOARES, 1998).

### 3.3.3 Termodinâmica de Adsorção

A termodinâmica do equilíbrio pode ser aplicada à adsorção como para qualquer outro sistema com múltiplas fases, sendo a única consideração geral e implícita, o fato de a camada adsorvida poder ser tratada como uma fase distinta no senso termodinâmico (RUTHVEN, 1984). No entanto, Smith *et al.* (1996) explicam que a definição de um sistema, para o qual as equações termodinâmicas se aplicam, apresenta um problema: o

campo de força do sólido adsorvente influencia as propriedades no fluido adjacente, numa região denominada interface, a qual não pode ter sua localização precisamente determinada.

A termodinâmica permite determinar a direção na qual vários processos físicos e químicos irão ocorrer, e é necessária para definir os adsorventes mais adequados e avaliar a capacidade de adsorção. A capacidade máxima de adsorção é obtida da isoterma de equilíbrio, e então as concentrações de equilíbrio das soluções de concentrações iniciais mais elevadas são maiores no equilíbrio, para a mesma quantidade de sólido.

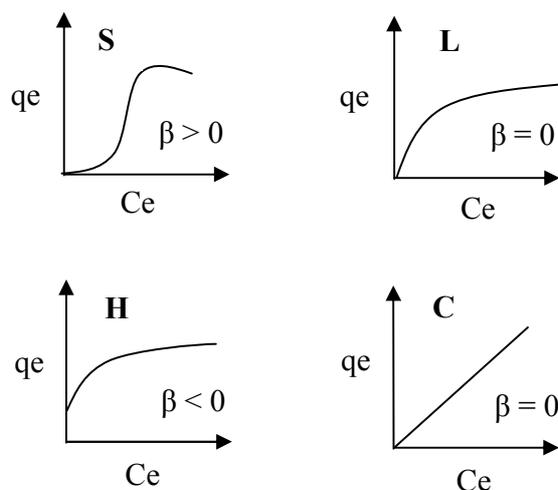
### 3.3.3.1 Isotermas de Adsorção

O estudo de um processo de adsorção de um dado adsorvente requer o conhecimento de informações de equilíbrio de adsorção. Os dados de equilíbrio são obtidos das isotermas de adsorção, as quais são utilizadas, para avaliar a capacidade de diferentes adsorventes para adsorver uma determinada molécula.

As isotermas de adsorção fornecem informações sobre como o adsorvente efetivamente adsorverá as impurezas presentes e se a purificação desejada poderá ser obtida. Além disso, pode-se ter uma estimativa da quantidade máxima de impurezas que será adsorvida e, ainda, é útil na avaliação econômica do uso de um determinado adsorvente e na remoção de um contaminante específico durante o tratamento de efluentes (ROOSTAEI e TEZE, 2004).

As isotermas são sem dúvida, a maneira mais conveniente para se especificar o equilíbrio de adsorção e o seu tratamento teórico. A forma das isotermas também é a primeira ferramenta experimental para conhecer o tipo de interação entre o adsorbato e o adsorvente (CASTILLA, 2004).

Giles *et al.* (1960) dividiram as isotermas de adsorção em quatro classes principais, de acordo com sua inclinação inicial e, cada classe, por sua vez, em vários subgrupos, baseados na forma das partes superiores da curva. As quatro classes foram nomeadas de isotermas do tipo S (“Spherical”), L (“Langmuir”), H (“High affinity”) e C (“Constant partition”), e estão apresentadas na Figura 2.



**Figura 2:** Classificação das isothermas de adsorção.

A isoterma do tipo S indica que a adsorção inicial é baixa e aumenta à medida que o número de moléculas adsorvidas aumenta. Isto significa que houve uma associação entre moléculas adsorvidas chamada de adsorção cooperativa.

A isoterma do tipo L possui inclinação não linear e côncava em relação à abscissa. Nesse caso, há uma diminuição da disponibilidade dos sítios de adsorção quando a concentração da solução aumenta.

A isoterma do tipo H trata-se de um caso especial de curva do tipo L e é observada quando a superfície do adsorvente possui alta afinidade pelo soluto adsorvido.

A isoterma do tipo C corresponde a uma partição constante do soluto entre a solução e o adsorvente, dando à curva um aspecto linear. As condições que favorecem as curvas do tipo C são substratos porosos flexíveis e regiões de diferentes graus de solubilidade para o soluto. As isothermas do tipo C e L são freqüentemente muito próximas, podendo ser, em muitos casos, consideradas do mesmo tipo.

### ***Isoterma de Langmuir***

A isoterma de Langmuir é o modelo mais conhecido e empregado para determinar os parâmetros de adsorção. A teoria de Langmuir assume que as forças que atuam na

adsorção são similares em natureza àquelas que envolvem combinação química. Considera-se implicitamente que:

- O sistema é ideal;
- As moléculas são adsorvidas e aderem à superfície do adsorvente em sítios definidos e localizados, com adsorção em monocamada em superfície homogênea;
- Cada sítio pode acomodar uma, e somente uma, entidade adsorvida;
- A energia da entidade adsorvida é a mesma em todos os sítios da superfície e não depende da presença ou ausência de outras entidades adsorvidas nos sítios vizinhos, ou seja, apresenta interação desprezível entre as moléculas adsorvidas.

Esta forma de isoterma é a mais freqüentemente utilizada e pode ser expressa pela equação 1:

$$q_e = \frac{q_m * K_L * C_e}{1 + K_L * C_e} \quad (1)$$

Onde:

$q_e$  = quantidade de soluto adsorvido na fase sólida (mg/g);

$q_m$  = quantidade máxima de soluto adsorvido, relacionada à cobertura de uma monocamada (mg/g);

$K_L$  = constante de equilíbrio de adsorção (L/mg) ou constante de Langmuir;

$C_e$  = concentração de equilíbrio do soluto na fase fluida (mg/L).

As constantes  $K_L$  e  $q_m$  são estimadas através da linearização da equação de Langmuir vista na equação 2.

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m * K_L * C_e} + \frac{1}{q_m} \quad (2)$$

Os parâmetros  $K_L$  e  $q_m$  servem para avaliar a intensidade de adsorção e a capacidade máxima de adsorção de cada adsorvente.

Uma análise da equação de Langmuir pode também ser feita com base no parâmetro de equilíbrio adimensional  $R_L$ , definido como mostra a equação 3:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L * C_{ref}} \quad (3)$$

Onde:

$C_{ref}$  = qualquer concentração de equilíbrio da fase líquida.

O valor  $R_L$  indica a forma da isoterma, de acordo com a Tabela 4:

**Tabela 4:** Fator de separação e tipo de isoterma

Fator de Separação, $R_L$	Tipo de Isotherma
$R_L > 1$	Desfavorável
$R_L = 1$	Linear
$0 < R_L < 1$	Favorável
$R_L = 0$	Irreversível

Fonte: BHATTACHARYYA e SHARMA, 2004.

### ***Isoterma de Freundlich***

Outro modelo de isoterma freqüentemente aplicado é o modelo de Freundlich. É possível interpretá-lo teoricamente em termos de adsorção em superfícies heterogêneas. Este modelo se aplica bem em dados experimentais de faixa de concentração limitada (SUZUKI, 1990).

Originalmente empírica, a equação de Freundlich tem a forma geral da equação 4.

$$q_e = K_F * C_e^n \quad (4)$$

Onde:

$q_e$  = quantidade de soluto adsorvida na fase sólida (mg/g);

$C_e$  = concentração de equilíbrio do soluto na fase fluida (mg/L);

$K_F$  e  $n$  são constantes relacionadas à capacidade de adsorção e intensidade de adsorção, respectivamente, e são características para cada sistema.

### *Isoterma de Radke-Prausnitz*

A relação empírica proposta por Radke & Prausnitz (1972) foi baseada no modelo de Langmuir. O modelo apresenta a introdução de um novo termo na isoterma de Langmuir e é representado pela seguinte equação 5:

$$q_e = \frac{q_m * K_L * C_e}{1 + K_L * C_e^b} \quad (5)$$

Onde:

$q_e$ ,  $C_e$  e  $K_L$  são as mesmas variáveis presentes na isoterma de Langmuir e  $b$  é um parâmetro característico para cada sistema. Para altas concentrações de soluto, a isoterma é equivalente ao modelo de Freundlich, descrito pela equação 4 e, para o caso específico em que  $b=1$ , o modelo é equivalente à isoterma de Langmuir, equação 1.

### **3.3.4 Adsorventes**

A remoção de corantes de efluentes têxteis por adsorção tem sido relatada em vários trabalhos. A grande vantagem deste processo é a possibilidade de recuperação do corante na forma concentrada e a reutilização do adsorvente no processo.

A alta afinidade dos corantes por materiais adsorventes, como carvão ativado, sílica gel, bauxita, resinas de troca iônica, derivados de celulose, e materiais de baixo custo como flyash (cinzas), pó de casca de nozes, terra vermelha, argila, quitina, resíduos de agricultura, fibra de coco, entre outros, torna possível e eficiente a remoção de muitos corantes e a obtenção de efluente de alta qualidade. Na Tabela 5 apresenta-se um resumo de alguns trabalhos mostrando o tipo de corante removido, o adsorvente e sua capacidade de adsorção em determinado pH.

**Tabela 5:** Alguns adsorventes utilizados na remoção de corantes têxteis.

<b>Tipo de Adsorvente</b>	<b>Corante</b>	<b>Capacidade Máxima de Adsorção (mg/g)</b>	<b>pH</b>	<b>Referência</b>
Resina	Azul Reativo	609,6	1	Fan <i>et al.</i> , 2006
YWB-50	Brilhante			
Carvão Ativado	Laranja Reativo 16	509	4	Lee <i>et al.</i> , 2006a
Alumita Calcificada	Vermelho Ácido 57	30,8	1	Tunali <i>et al.</i> , 2006
Rejeito de Coque	Vermelho Reativo 4	70,3	1	Won <i>et al.</i> , 2006
Diatomita	Azul Metileno	126,6	Básico	Al-Qodah <i>et al.</i> , 2007
Flyash	Vermelho Reativo 133	129	6	Kara <i>et al.</i> , 2007

A escolha dos adsorventes é muito importante. Os sólidos devem ter entre outras características boa resistência mecânica para suportar o manuseio. Além disso, os adsorventes são seletivos quanto à capacidade de adsorverem solutos específicos (FOUST, 1982).

#### **3.3.4.1 Carvão Ativado**

O carvão ativo é sintetizado a partir de madeira ou vegetais, sendo uma forma quase gráfica de carbono, de partículas de tamanho pequeno; apresenta diversas funções tais como clareador, desodorizador, descolorizador e filtrador (PAIVA e MENEZES, 2003).

O desempenho do processo depende do tipo de carvão usado e das características do efluente. Ele pode ser usado como Carvão Ativado Granular (CAG) ou como Carvão Ativado Pulverizado (CAP). Chan *et al.* (2008) estudaram a ativação e a capacidade de adsorção do carvão ativado em dois corantes, amarelo ácido 117 e azul ácido 25 e

observaram que a eficiência da adsorção está diretamente relacionada ao tamanho das partículas do adsorvente e do adsorbato.

As altas capacidades adsorptivas de carvões ativados são principalmente associadas com propriedades internas em seus poros como a área superficial, volume dos poros e distribuição de tamanhos de poros, sendo que este último parâmetro depende fundamentalmente do método de ativação (TENG e LIN, 1998; LUA e GUO, 1998).

Todos os carvões ativados contêm micro, meso e macroporos em sua estrutura, mas a proporção relativa varia consideravelmente de acordo com o precursor e processo de fabricação utilizado (CASTILLA, 2004).

### ***Preparação e produção de Carvão Ativado***

Quase todos os materiais que possuem um alto teor de carbono podem ser ativados. Os precursores utilizados são: cascas de coco, de arroz, de nozes, carvões minerais (antracito, betuminoso, linhito), madeiras, turfas, resíduos de petróleo, ossos de animais, caroços de pêssigo, de damasco, de amêndoa, de azeitona, grão de café, entre outros materiais carbonáceos. Os carvões ativados podem ser obtidos de duas etapas básicas: a carbonização pela pirólise do precursor e a ativação propriamente dita (CLAUDINO, 2003).

**Carbonização:** a carbonização consiste no tratamento térmico (pirólise), do precursor em atmosfera inerte, à temperatura superior a (200°C). É uma etapa de preparação do material, onde se removem componentes voláteis e gases leves (CO, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>), produzindo uma massa de carbono fixo e uma estrutura porosa primária que favorece a ativação posterior. O produto carbonizado geralmente apresenta uma pequena capacidade de adsorção, pois seus interstícios livres são ocupados ou parcialmente bloqueados com carbono desorganizado ou outros produtos da decomposição (RODRIGUES-REINOSO e SÁBIO-MOLINA, 1998; WIGMANS, 1989).

**Ativação:** A ativação é o processo subsequente à pirólise, e consiste em submeter o material carbonizado a reações secundárias, visando o aumento da área superficial. É a etapa fundamental, na qual será promovido o aumento da porosidade do carvão. Deseja-se no processo de ativação, o controle das características básicas do material (distribuição de

poros, área superficial específica, atividade química da superfície, resistência mecânica, etc.), de acordo com a configuração requerida para uma aplicação específica (SOARES, 2001).

Há dois tipos de ativação que são: ativação química e ativação física.

**Ativação química** - Envolve a impregnação de agentes como ácido fosfórico, hidróxido de potássio e cloreto de zinco, geralmente sobre o precursor carbonizado. Em seguida o reagente químico é removido, por exemplo, por extração (reação com ácidos no caso do  $ZnCl_2$  e neutralização no caso do  $H_3PO_4$ ), expondo a estrutura porosa do carvão ativado (NASRIN *et al.*, 2000).

**Ativação física** - A ativação física consiste na gaseificação do material carbonizado pela oxidação com vapor d'água, dióxido de carbono, ar ou qualquer mistura desses gases, em uma faixa de temperatura entre 800°C e 1.100°C. Durante a ativação, o carbono desorganizado contido no material carbonizado é o primeiro a reagir com os gases do processo de ativação, expondo a superfície dos cristalitos elementares à ação dos gases ativantes. Um maior desenvolvimento da porosidade depende do mecanismo de remoção de carbono através da formação de sítios ativos (WIGMANS, 1989).

Durante a ativação, ocorre uma reação entre o gás e os átomos de carbono mais reativos (os mais insaturados), eliminando-os como CO. A perda seletiva de carbono produz um alargamento da porosidade, de forma que os microporos do material carbonizado sejam acessíveis às substâncias, onde o volume dos poros aumenta quanto mais se prolongue a ativação (RODRIGUES-REINOSO e SÁBIO-MOLINA, 1998).

De modo geral, a ativação física produz uma estrutura de poro tipo fenda bastante fina, tornando os carvões assim obtidos apropriados para o uso em processo de adsorção de gases; enquanto a ativação química gera carvões com poros grandes, sendo mais apropriados a aplicações de adsorção de fase líquida (SOARES, 2001).

No próximo capítulo serão apresentados os materiais, equipamentos e metodologia experimental utilizados no presente trabalho.

## 4 PARTE EXPERIMENTAL

O presente trabalho de pesquisa foi realizado utilizando-se as dependências de dois laboratórios, sendo os testes de bancada (*Jar Test*) realizados na Central de Análises e os ensaios de adsorção no Laboratório de Transferência de Massa – LABMASSA – do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos do Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina.

### 4.1 Proposta de Tratamento

A realização dos ensaios consistiu nas seguintes propostas de tratamento – Proposta 1:

*Processo 1:* pré-tratamento físico-químico (coagulação-floculação-sedimentação) onde foram determinados parâmetros pré-estabelecidos de interesse.

*Processo 2:* adsorção do efluente pré-tratado, ou seja, o efluente bruto recebe o tratamento físico-químico (coagulação-floculação-sedimentação) e em seguida é adsorvido em carvão ativado.

O procedimento inverso, adsorção seguida de coagulação – proposta 2, também foi analisado. As Figuras 3 e 4 mostram os esquemas de tratamento.

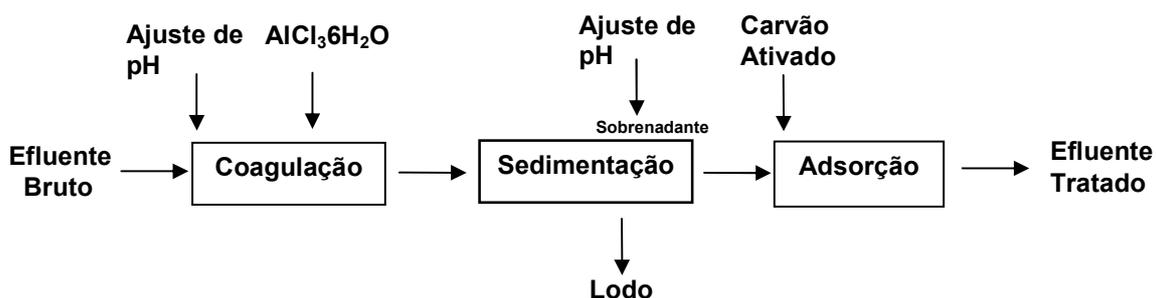
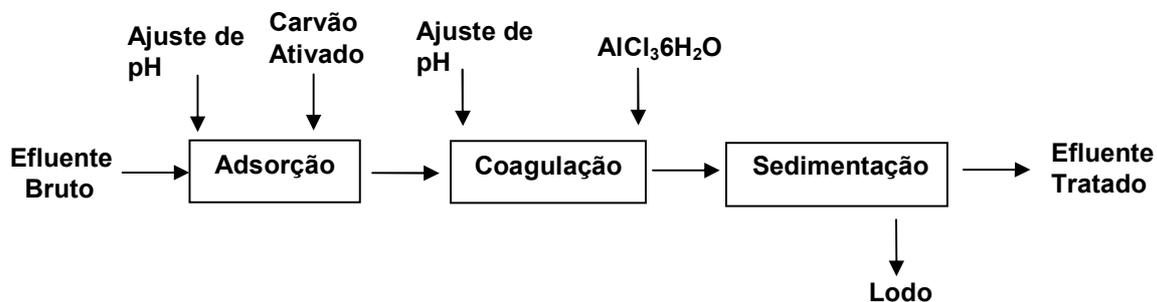


Figura 3: Proposta 1 - Esquema principal de tratamento.



**Figura 4:** Proposta 2 - Esquema de tratamento do processo inverso.

## 4.2 Materiais

### 4.2.1 Adsorbato

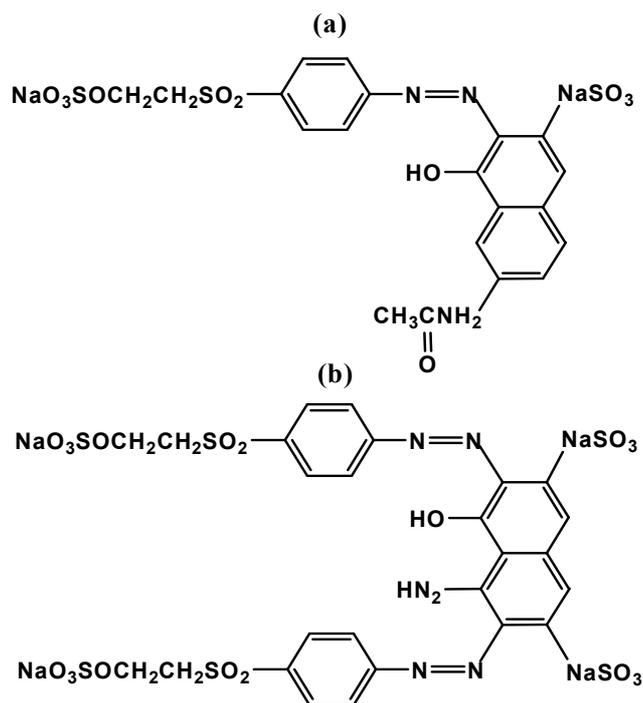
Os corantes utilizados para o desenvolvimento do trabalho foram: corante Laranja Reativo 16 e corante Preto Reativo 5, cedidos gentilmente pela empresa têxtil Hering, localizada em Blumenau no estado de Santa Catarina. Os corantes foram fornecidos no estado sólido, e escolhidos com o objetivo de estudar a aplicação do tratamento acoplado para diferentes cores de corantes.

As principais propriedades destes corantes são apresentadas na Tabela 6.

**Tabela 6:** Propriedades dos corantes utilizados.

<b>Corantes</b>	<b>Classe</b>	<b>Massa Molecular</b>	<b>Comprimento de onda</b>
Laranja 16	Reativo	617 g/mol	491 nm
Preto 5	Reativo	991,8 g/mol	598 nm

A Figura 5 mostra a estrutura molecular dos corantes estudados.



**Figura 5:** Estrutura dos corantes reativos: (a) Laranja 16, (b) Preto 5.

#### 4.2.2 Coagulante

Os ensaios de coagulação-floculação-sedimentação foram realizados com a utilização do coagulante Cloreto de Alumínio ( $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  - 99,5% teor de pureza), devido sua alta pureza e ótima eficiência verificada durante a realização dos ensaios prévios. A solução foi preparada previamente dissolvendo-se 10 gramas do produto em 1000 mililitros de água destilada, obtendo-se uma solução de concentração 1%. Na Tabela 7 são apresentadas as principais características do produto utilizado.

**Tabela 7:** Descrição do produto utilizado nos ensaios de bancada.

<b>CARACTERÍSTICAS DO COAGULANTE</b>	
Fórmula Química	AlCl <sub>3</sub>
Massa Molecular (g/mol)	241,43
Estado Físico	Sólido
Cor	Branco
Odor	Acre Suave
pH	2,5 – 3,5
Fabricante	Vetec

#### 4.2.3 Adsorvente

O adsorvente utilizado neste estudo foi o carvão ativado (obtido de cascas de coco) identificado como “Carbono 119”, cedido gentilmente pela Indústria Carbomafra. Este adsorvente foi escolhido para a realização dos ensaios de adsorção devido a sua alta eficiência na remoção de compostos. Segundo pesquisas realizadas por Tavares (2007) com o “Carbono 119”, a capacidade máxima de adsorção no equilíbrio pode chegar a 192 mg/g, para compostos presentes em efluentes petroquímicos.

O Carbono 119 é um carvão ativado granulado, de origem vegetal, obtido pelo processo físico de ativação número 119. De acordo com Carbomafra (2006), por ser produzido a partir de casca de coco, é dotado de elevada dureza e densidade, facilitando os processos que necessitam de regenerações sucessivas.

As propriedades físicas do adsorvente são apresentadas na Tabela 8.

**Tabela 8:** Descrição do adsorvente utilizado.

<b>CARACTERÍSTICAS DO ADSORVENTE</b>	
Cinza	Máx. de 10%
Umidade	Máx. de 10%
Dureza	Min. 90 %
Densidade Aparente	0,5 ± 0,05 g/cm <sup>3</sup>

Fonte: Carbomafra

#### 4.2.4 Reagentes Adicionais

O reagente Cloreto de Sódio (NaCl - 99% teor de pureza) foi adicionado à solução de corante visando simular as reais condições dos efluentes de banhos de tingimento. A adição deste sal tem a finalidade de avaliar a influência deste composto químico no fenômeno da coagulação química e adsorção.

O alcalinizante inorgânico Carbonato de Sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$  - 99% teor de pureza) foi utilizado durante a etapa de coagulação e adicionado simultaneamente ao coagulante conferindo a alcalinidade necessária para que ocorra a formação de flocos. A solução foi preparada previamente dissolvendo-se 10 gramas do produto em 1000 mililitros de água destilada, obtendo-se uma solução de concentração 1%. Hidróxido de sódio (NaOH) 0,1 molar e ácido clorídrico (HCl) 0,1 molar foram adicionados à solução aquosa para ajustes de pH.

O reagente Álcool Etilico Absoluto ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  - 99,5% teor de pureza) foi utilizado nos ensaios de dessorção.

O reagente Ácido Acético ( $\text{CH}_3\text{COOH}$  - 99,7% teor de pureza), de concentração 1M (molar), foi utilizado nos ensaios de dessorção e reativação do adsorvente.

### 4.3 Métodos

#### 4.3.1 Efluente Sintético

Os efluentes têxteis possuem uma composição altamente variada em função das diferentes matérias-primas, processos, corantes e produtos químicos empregados, conforme exposto no capítulo referente à Revisão Bibliográfica. Com o objetivo de controlar a composição do efluente durante a investigação experimental, optou-se pela elaboração de uma solução sintética que simulasse as características encontradas nos efluentes têxteis.

Os corantes foram utilizados sem tratamento prévio.

Inicialmente, uma solução padrão concentrada (2000 mg/L) foi preparada a partir da mistura de quantidades estabelecidas de corante e água destilada.

A solução padrão deu origem a todas as outras soluções utilizadas experimentalmente (100, 150, 200, 250, 300, 400, 600, 800, 1200, 1400 e 1600 mg/L) através de uma cuidadosa diluição. Em seguida o pH das soluções diluídas foi ajustado utilizando-se um pHmetro, nos níveis desejados com adição de hidróxido de sódio e ácido clorídrico 0,1 M (molar).

A preparação da solução diluída foi finalizada com a adição de cloreto de sódio, quando necessário, em quantidades previamente definidas, para que este possa se solubilizar completamente no meio aquoso antes do início do tratamento.

#### **4.3.2 Preparação do Adsorvente**

Primeiramente o carvão foi lavado com água destilada para remover a poeira e outras impurezas e depois seco em estufa, TECNAL, a 100°C por um período de 4 horas. Em seguida o carvão foi armazenado em tubos plásticos e utilizado para a primeira adsorção.

##### **4.3.2.1 Ensaio de Reativação do Carvão**

Na preparação dos carvões reativados, os materiais precursores de sucessivas adsorções foram secos em estufa por 4 horas e após foram conduzidos ao preparo da carbonização para posterior ativação química com ácido acético 1M.

A carbonização foi realizada em mufla (Q318M Quimis). A temperatura escolhida para a pirólise foi 500°C, e o tempo de residência de 1 hora. Estudos recentes, reportados por Vasques (2008), utilizou lodo como material precursor para a produção de material ativado, o mesmo comprovou que a temperatura de 500°C é a temperatura ideal para obter adsorventes ativados com bom desenvolvimento de poros e grande área superficial. A partir destes resultados foi adotado então a temperatura de 500°C para a carbonização. Após o tempo da pirólise a amostra foi retirada e resfriada em dessecador. Posteriormente, as amostras pirolisadas foram pesadas em temperatura ambiente.

Durante a ativação química foram utilizados 200 mL de solução ácida para 3 g de carvão que em seguida foram agitados numa rotação de 150 rpm por um período de 2

horas. Após a etapa de ativação dos poros, o carvão foi seco em estufa a 110°C por um período de 4 horas, para completa evaporação do ácido acético.

#### 4.3.3 Determinação do pH

As medidas de pH foram realizadas usando-se um eletrodo combinado de vidro e prata/cloreto de prata. O pHmetro (modelo Q-400M2, marca Quimis), ilustrado na Figura 6, foi calibrado duas vezes por semana com soluções tampão de pH 7,0 e 4,0, conforme indicado por Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (AWWA, 1995).



**Figura 6:** Phmetro Quimis, modelo Q-400M2.

#### 4.3.4 Determinação da Cor

Para a medida de cor utilizou-se um espectrofotômetro, modelo UV mini 1240, da Shimadzu, conforme ilustrado na Figura 7, fazendo-se a leitura de absorbância,  $-\log(I/I_0)$ , no comprimento de onda de máxima absorbância do efluente sintético, na faixa do visível.

Inicialmente, fez-se necessária a construção de uma curva de calibração seguindo a lei de Lambert-Beer, ou seja, um gráfico da concentração conhecida da solução corante versus a sua absorbância medida no espectrofotômetro (concentração x absorbância). Dessa

forma, pela curva de calibração, pode-se conhecer a quantidade restante de corante na solução.



**Figura 7:** Espectrofotômetro Shimadzu, modelo UV mini 1240

#### **4.3.5 Processo 1: Ensaio de Coagulação-Floculação-Sedimentação**

Os ensaios de coagulação-floculação-sedimentação foram realizados em Equipamento de Reatores Estáticos (*Jar Test*) da Nova Ética, composto de 6 reatores (jarros) tronco-prismáticos de seção transversal quadrada, de capacidade de 2 litros cada reator, conforme apresentado na Figura 8. A agitação é feita através de agitadores mecânicos.

A realização dos ensaios de coagulação-floculação-sedimentação em bancada, nos testes de jarros, teve como objetivo a determinação do melhor pH, melhor dosagem de coagulante e alcalinizante, melhor velocidade de agitação na mistura lenta e melhores tempos de floculação e sedimentação, alcançando deste modo, a otimização dos parâmetros de tratabilidade para o efluente em estudo. Os experimentos foram realizados à temperatura ambiente  $25 \pm 1^\circ\text{C}$ .

A etapa de Mistura Rápida não foi otimizada neste estudo devido o tempo de coagulação e a velocidade de agitação não apresentarem uma grande variação na faixa de

valores encontrados na literatura; logo, a velocidade e o tempo de MR foram fixados em 175 rpm e 1,40 minutos.



**Figura 8:** Equipamento *Jar Test*, Nova Ética.

#### **4.3.5.1 Determinação do pH Ótimo de Coagulação**

Os primeiros ensaios foram realizados objetivando encontrar o pH ótimo de coagulação para o efluente em estudo. Diferentes valores de pH foram fixados nos reatores do equipamento, através da aplicação de diversas dosagens de solução básica e ácida.

Posteriormente à fixação dos valores de pH, foram adicionados simultaneamente em todos os reatores, um determinado volume da solução coagulante (cloreto de alumínio) e de alcalinizante (carbonato de sódio), de maneira que os referidos reatores obtivessem o mesmo valor de concentração do coagulante e do alcalinizante. A concentração da solução sintética utilizada nesta investigação experimental foi estabelecida em 100 mg/L.

A adição do coagulante e do alcalinizante (coagulação/mistura rápida) foi realizada com os agitadores a 175 rpm, mantida durante 1,40 minutos. Posteriormente os agitadores foram levados a 20 rpm durante 25 minutos, correspondendo ao período de floculação (mistura lenta). Ao final, os agitadores foram desligados, passando-se para a fase de sedimentação onde os flocos formados sedimentavam num período de 30 minutos.

Ao término do período de sedimentação, foram retiradas amostras a 2 cm abaixo do nível do efluente, para a determinação da cor residual. O reator que apresentou o menor valor de cor residual foi identificado como o de pH ótimo de coagulação.

#### **4.3.5.2 Determinação da Dosagem Ótima de Coagulante**

Durante os testes, para a determinação do ponto ótimo de coagulação do coagulante Cloreto de Alumínio, foram conduzidos testes de jarros aplicando diversas dosagens do mesmo.

Segundo Simonet (1982), as dosagens típicas de coagulantes para o tratamento do efluente têxtil podem variar de 50 a 1500 mg/L. Diante dessa grande faixa de dosagens, que depende das características do efluente a ser tratado, optou-se por uma faixa de concentração de 150 a 750 mg/L.

Após a determinação do pH ótimo de coagulação, foram realizados novos ensaios de coagulação-floculação, fixando-se em todos os reatores o valor de pH ótimo e utilizando-se a mesma dosagem de alcalinizante, variando-se apenas as dosagens de coagulante em cada jarro.

O coagulante foi adicionado com os agitadores a 175 rpm, durante 1,40 minutos; a formação de flocos foi realizada com os agitadores a 20 rpm, durante 25 minutos, e a sedimentação, com os agitadores desligados durante 30 minutos.

As amostras foram retiradas a 2 cm abaixo do nível do efluente, e analisadas conforme a coloração residual. O reator de menor valor de coloração residual foi adotado como o de dosagem ótima de coagulante.

#### **4.3.5.3 Determinação da Dosagem Ótima de Alcalinizante**

Com os valores de pH e dosagem ótima de coagulante obtidos, foram realizados novos ensaios de coagulação-floculação, fixando-se em todos os reatores o valor de pH e do coagulante, variando-se apenas as dosagens de alcalinizante em cada jarro, em valores próximos acima e abaixo da dosagem constante utilizada nos ensaios anteriores.

O alcalinizante foi adicionado simultaneamente com o coagulante com os agitadores a 175 rpm, durante 1,40 minutos; a mistura lenta foi realizada com os agitadores a 20 rpm, durante 25 minutos, e a sedimentação, com os agitadores desligados durante 30 minutos.

As amostras foram retiradas a 2 cm abaixo do nível do efluente, e analisadas conforme a coloração residual. O reator que apresentou menor valor de cor foi considerado como dosagem ótima de alcalinizante.

#### **4.3.5.4 Otimização da Mistura Lenta: Velocidade e Tempo de Flocculação**

Com os parâmetros da mistura rápida (tempo e velocidade de agitação) como as dosagens de coagulante, alcalinizante e pH de coagulação definidos, foram realizados ensaios variando-se a velocidade de agitação para a mistura lenta em 15, 30, 40 e 65 rpm, bem como se variou o tempo da flocculação em 5, 10, 15, 20 e 25 minutos.

#### **4.3.5.5 Otimização do Tempo de Sedimentação**

Foram realizados ensaios para avaliar a influência da velocidade de sedimentação, variando-se os tempos em 15, 30, 45 e 60 minutos, com os parâmetros da mistura lenta já otimizados no item 4.3.5.4, bem como os parâmetros otimizados na etapa de coagulação.

#### **4.3.5.6 Adição de Sal**

Visando simular as reais condições dos efluentes de banhos de tingimento, diferentes quantidades de cloreto de sódio (NaCl) foram adicionadas à solução. Devido às diferentes afinidades dos corantes pelo sal, verificadas nos ensaios preliminares, fez-se necessária a dosagem de diferentes quantidades do mesmo, assim como a determinação de novos valores de pH, devido sua forte influência no meio em estudo. As quantidades estudadas foram: 0, 3, 6 e 10% da massa da solução aquosa, para o corante Preto Reativo 5 e 0 e 1% para o corante Laranja Reativo 16, para uma faixa de pH de 4 a 12.

### **4.3.6 Processo 2: Ensaios de Adsorção**

Os ensaios de adsorção foram realizados em batelada com o efluente pré-tratado na etapa de coagulação-floculação-sedimentação. Com o objetivo de conhecer a eficiência do tratamento acoplado, foram determinadas isotermas de adsorção, para diferentes condições de operação.

#### **4.3.6.1 Determinação das Condições Experimentais de Adsorção**

Para realização dos experimentos, um volume de 20 mL da solução corante, foi misturado com 1 g de adsorvente em um tubo de ensaio de 40 mL. O processo de adsorção ocorreu utilizando-se banho termostaticado ( $25 \pm 1^\circ\text{C}$ ), agitado em Shaker (modelo Dist 940). O pH foi ajustado com HCl e NaOH 0,1 M.

Após um intervalo de tempo previamente determinado pelos ensaios cinéticos, a quantidade de corante não adsorvido que permaneceu na solução foi medida utilizando-se espectrofotômetro.

O mesmo experimento foi repetido com a variação de alguns parâmetros como: repouso, pH (2, 3, 4 e 7), quantidade de cloreto de sódio (0, 1, 3, 6 e 10% da massa da solução), temperatura (25, 45 e  $70^\circ\text{C}$ ) e granulometria do adsorvente (14 – 18 *mesh* e 18 – 30 *mesh*).

#### **4.3.6.2 Experimentos Cinéticos de Adsorção**

Os ensaios cinéticos foram realizados pelo mesmo procedimento descrito no item anterior, 4.3.6.1, com massa conhecida de carvão em contato com a solução de corante, variando-se os parâmetros de interesse para cada ensaio.

Em intervalos regulares de tempo, foram retiradas alíquotas para análise, e a concentração da solução foi determinada através da técnica espectrofotométrica citada anteriormente. Foram preparadas 11 soluções idênticas (solução corante + adsorvente), uma para cada alíquota a ser retirada. Dessa forma, pode-se afirmar que a primeira e a última

alíquota foram retiradas de soluções idênticas, porém em intervalos de tempo diferentes. Depois da análise de cada solução, esta foi descartada.

A análise de cada alíquota retirada e seu respectivo intervalo de tempo possibilita a construção da curva cinética (concentração x tempo) e, conseqüentemente, a determinação do tempo de equilíbrio de adsorção. O equilíbrio de adsorção é atingido quando o valor da concentração da solução permanece constante com o passar do tempo, ou seja, quando a solução se encontra em equilíbrio com o adsorvente.

O mesmo procedimento foi realizado para diferentes corantes e parâmetros.

#### 4.3.6.3 Experimentos de Equilíbrio

Os dados de equilíbrio são obtidos das isotermas de adsorção, as quais se utilizam para avaliar a capacidade do carvão ativado em adsorver uma determinada substância.

O procedimento utilizado para a determinação das isotermas foi o mesmo descrito no item 4.3.6.1.

Amostras contendo diferentes concentrações pré-determinadas de adsorbato foram transferidas volumetricamente para os frascos de adsorção (tubos de ensaio), contendo massas constantes de adsorvente. Os frascos foram mantidos em agitação por um intervalo de tempo pré-estabelecido pelos ensaios cinéticos. Atingido o equilíbrio, alíquotas de cada frasco foram retiradas e quantificadas mediante a leitura da absorbância no espectrofotômetro.

Através da absorbância medida e da curva de calibração construída inicialmente, pode-se conhecer a concentração final de corante presente na fase fluida. Dessa forma, a concentração de soluto adsorvido na fase adsorvente pode ser determinada realizando-se um balanço de massa do adsorbato, conforme apresentado na equação 6:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_{eq}) * V}{W} \quad (6)$$

Onde:

$q_e$  = quantidade de soluto adsorvido na fase sólida (mg/g);

$C_0$  = concentração de adsorbato inicial (mg/L);

$C_{eq}$  = concentração de equilíbrio do adsorbato (mg/L);

$V$  = volume da solução (L);

$W$  = massa de adsorvente (g).

Os dados experimentais da variação da concentração do soluto adsorvido na fase sólida adsorvente em função da concentração de equilíbrio na fase fluida foram ajustados pelos modelos de Langmuir, Freundlich e Radke & Prausnitz.

Os parâmetros da isoterma de Langmuir,  $q_m$  e  $K_L$ , foram encontrados a partir da linearização da equação de Langmuir. A partir do gráfico  $1/q_e$  versus  $1/C_e$ , os valores de  $q_m$  e  $K_L$  são retirados dos coeficientes linear e angular da reta, respectivamente.

Os parâmetros da isoterma de Freundlich,  $K_F$  e  $n$ , foram retirados do gráfico  $\log q_e$  versus  $\log C_e$ . Os coeficientes linear e angular da reta fornecem os valores de  $K_F$  e  $n$ , respectivamente.

Os parâmetros da isoterma de Radke & Prausnitz foram gerados pelos gráficos  $q_e$  versus  $C_e$  no programa OriginPro, versão 6.0.

#### 4.3.6.4 Experimentos Cinéticos de Dessorção

Devido à grande influência que o reagente cloreto de sódio exerce sobre a fixação do corante no material adsorvente, os testes de dessorção foram realizados para dois casos diferentes visando analisar a influência do cloreto de sódio na interação entre as moléculas de corante e o adsorvente. No primeiro caso, o adsorvente foi saturado com corante em solução aquosa contendo uma quantidade determinada de cloreto de sódio. No segundo caso, a saturação do adsorvente aconteceu na ausência do mesmo.

Para realização dos estudos de dessorção, o adsorvente foi primeiramente saturado com o corante Preto Reativo 5 em uma solução aquosa com sal e sem sal, proveniente de uma solução de concentração inicial de 400 mg/L do efluente após pré-tratamento. Após estar saturado, o adsorvente foi filtrado e conduzido à estufa para secar a 80°C. Os ensaios foram realizados em tubos de 40 ml, onde foram adicionados 1 g de carvão contendo o corante adsorvido e 20 ml de solução dessorvente, mantidos sob agitação, sendo as

amostras coletadas em diferentes tempos até que o equilíbrio fosse estabelecido. A concentração de corante na solução foi determinada espectrofotometricamente.

Três tipos de soluções dessorventes foram testadas:

- água em pH 11;
- solução água/ ácido acético (90:10) em volume;
- solução água/ etanol (50:50) em volume.

Dentre as soluções testadas em ensaios preliminares, obteve-se os melhores resultados de dessorção com a água/ etanol (50:50) em volume, que foi então utilizada neste estudo.

#### **4.3.7 Teste de Toxicidade**

##### **4.3.7.1 Teste de Toxicidade Aguda com *Artemia salina***

O procedimento de eclosão e crescimento dos microcrustáceos ocorreu num período de 60 horas de incubação em solução de sal marinho sintético (32 g/L), com aeração e a uma temperatura de 30°C. Após a eclosão, dez larvas do microcrustáceo foram selecionadas e incubadas em uma placa multipoços, tendo-se a primeira coluna da placa preenchida com solução salina e as restantes, com diferentes concentrações do efluente. As soluções foram diluídas em concentrações seriadas (100, 90, 80, 70, 60 e 50%) para melhor obtenção da CL<sub>50</sub>. Após 24 horas de incubação, foi feita a contagem do número de larvas mortas e a CL<sub>50</sub> foi calculada. Para cada concentração testada foram realizadas análises em quadruplicata.

Os ensaios de toxicidade aguda foram realizados conforme método modificado de Matthews (1995).

##### **4.3.7.2 Teste de Toxicidade Aguda com *Daphnia magna***

Os testes de toxicidade aguda utilizando o microcrustáceo *Daphnia magna* como organismo teste foram realizados pelo Laboratório de Toxicologia Ambiental - ECOTOX.

Foram analisadas amostras do efluente bruto, do efluente após o processo de coagulação-floculação-sedimentação e do efluente após o processo combinado de tratamento (coagulação seguida de adsorção). A toxicidade aguda destas soluções foi determinada mediante elaboração de testes padronizados de acordo com as normas da ABNT (1993), cujos resultados foram expressos em termos de Fator de Diluição (FD). O Fator de Diluição (FD) representa a primeira de uma série de diluições de uma amostra na qual não mais se observa efeito tóxico agudo aos organismos teste (FATMA, 2002).

O tempo de exposição do organismo teste ao efluente avaliado foi de 48 horas. De acordo com a portaria nº 017/02 da FATMA, o limite máximo do fator de diluição para efluentes de origem têxtil é dois (2) (FATMA, 2002).

No próximo capítulo serão apresentados e discutidos os principais resultados obtidos no presente trabalho.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos do estudo da remoção de corantes presentes em efluentes têxteis utilizando a combinação do pré-tratamento: coagulação-floculação-sedimentação seguido de adsorção.

Para remoção do corante Preto Reativo 5, foi verificada a influência de diferentes parâmetros nas duas etapas de tratamento, tais como:

- a) *Processo 1*: pH, concentração de agentes empregados, velocidades e tempos ótimos de mistura.
- b) *Processo 2*: agitação do banho, granulometria do adsorvente, pH, temperatura e adição de sal.

Dessa forma, é possível determinar as condições adequadas para obtenção de maior eficiência do processo de remoção deste corante.

Para a remoção do corante Laranja Reativo 16, foram otimizados os parâmetros no pré-tratamento e empregados os parâmetros mais adequados obtidos com o corante Preto Reativo 5 para a etapa de adsorção a fim de verificar a eficiência dos processos combinados com diferentes cores de corantes.

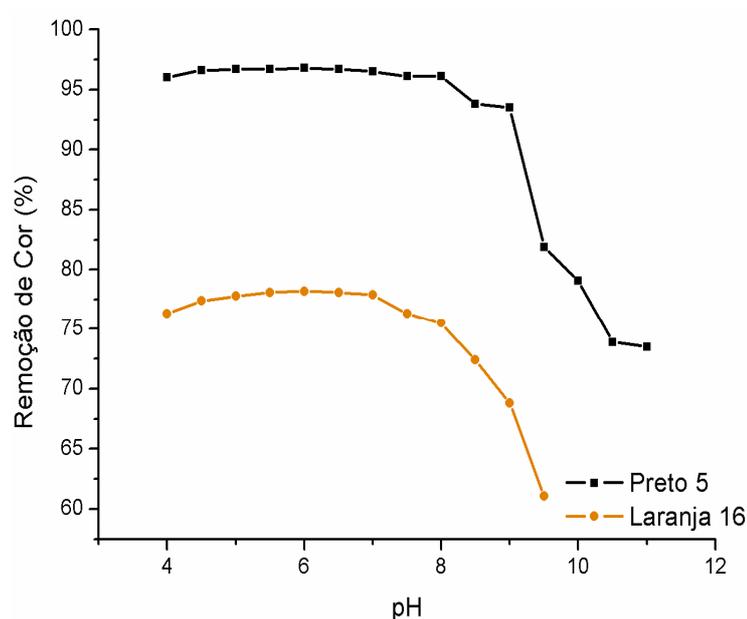
### 5.1 Processo 1: Coagulação-Floculação-Sedimentação

Para os ensaios de coagulação-floculação-sedimentação, testes de jarros foram realizados com o efluente bruto, objetivando a otimização dos parâmetros para a tratabilidade do efluente têxtil.

Nos ensaios realizados no equipamento *Jar Test*, foram testados 1 coagulante, 1 alcalinizante e 2 corantes, descritos no Capítulo 3, ao longo do desenvolvimento deste trabalho. Procurou-se avaliar o desempenho das melhores condições de coagulação-floculação-sedimentação, quanto à clarificação do efluente.

### 5.1.1 pH Ótimo de Coagulação

A remoção dos corantes Preto 5 e Laranja 16 de uma solução sintética de concentração de 100 mg/L foi estudada para uma ampla faixa de pH (4 – 11). Para este experimento foi fixada a dosagem de coagulante em 250 mg/L para ambos os corantes e de alcalinizante em 100 e 110 mg/L para o Preto 5 e Laranja 16, respectivamente. Os resultados são mostrados na Figura 9.



**Figura 9:** pH ótimo para a remoção de corantes reativos no processo de coagulação-floculação-sedimentação. GMR: 175 rpm – 1,40 min. para ambos os corantes, GML: 20 rpm – 25 min. para Preto 5 e 15 rpm – 10 min. para Laranja 16. Tempo de sedimentação de 30 minutos.  $T = 25 \pm 1^\circ\text{C}$ .

A maior remoção de cor manteve-se em uma faixa ácida de pH 4 à 6,5, sendo que a máxima remoção para os corantes Preto 5 e Laranja 16 foi de 96,8 e 78,2%, respectivamente, em pH 6, região propícia para o processo de desestabilização de colóides através da adsorção-neutralização de cargas (VIANNA, 1997). Quando o pH aumenta para valores alcalinos, a remoção torna-se pior. O desvio padrão calculado para o corante laranja foi de 5,0% e, para o corante preto, de 9,0%.

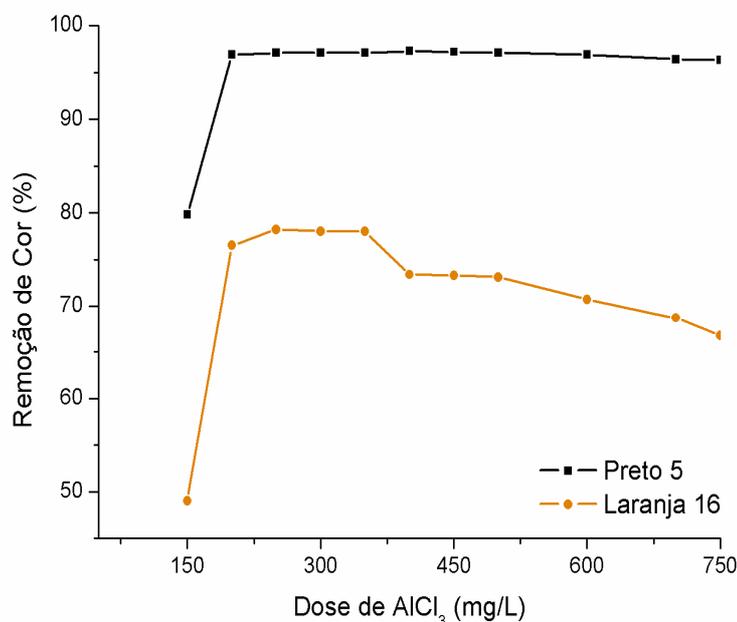
Resultados semelhantes foram encontrados por Kim *et al.* (2004), onde se realizou um tratamento por coagulação química com remoção de 71,7% em pH 6 e 93,9% em pH 5,

para os corantes dispersos Azul 106 e Amarelo 54, respectivamente. Abdessemed e Nezzal (2005) e Shi *et al.* (2007) obtiveram melhores resultados em pH 6,5 e 6, respectivamente, utilizando como coagulante cloreto de alumínio.

O melhor desempenho do coagulante Cloreto de Alumínio em pH 6,0 é devido ao equilíbrio de cargas neste pH. Segundo Ahmad e Puasa (2007), com o aumento das cargas positivas nesta matriz (ou região), a coagulação tornou-se mais efetiva na remoção de cargas altamente negativas dos corantes reativos, havendo então uma neutralização de cargas na solução. Entretanto, com o aumento do pH, a concentração de cargas do coagulante terá diminuído resultando em uma baixa remoção dos corantes.

### 5.1.2 Dosagem Ótima de Coagulante

Os ensaios foram conduzidos com o pré-determinado pH 6, dosagem de alcalinizante 100 mg/L para o Preto 5 e 110 mg/L para o Laranja 16, variando-se a dosagem de coagulante de 150 a 750 mg/L. A remoção de corante como função da concentração de coagulante é mostrada na Figura 10.



**Figura 10:** Dosagem ótima de coagulante para a remoção de corantes reativos no processo de coagulação-floculação-sedimentação. GMR: 175 rpm – 1,40 min. para ambos os corantes, GML: 20

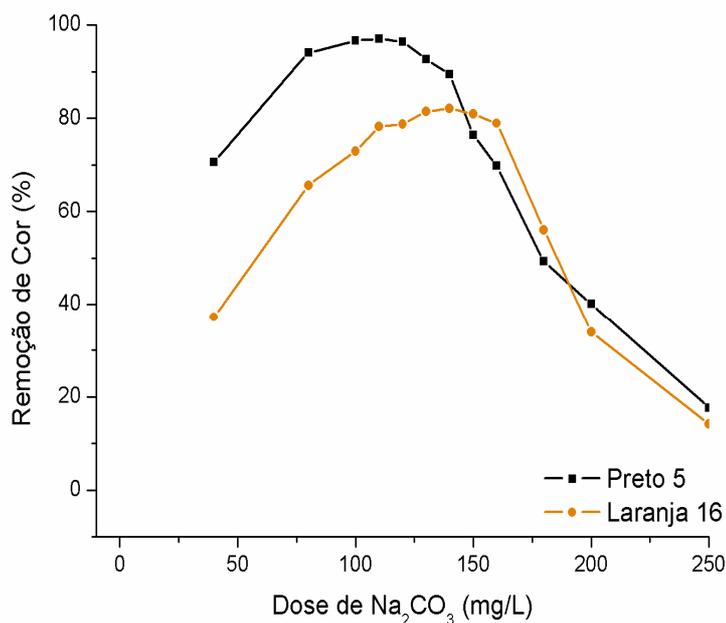
rpm – 25 min. para Preto 5 e 15 rpm – 10 min. para Laranja 16. Tempo de sedimentação de 30 minutos.  $T = 25 \pm 1^\circ\text{C}$ .

A eficiência de remoção para ambos os corantes aumentou com o aumento da dose de coagulante até certo limite onde começou diminuir gradativamente. A máxima eficiência de remoção foi de 96,9% para uma dose de coagulante de 200 mg/L, para o corante Preto 5. Para o corante Laranja 16 a remoção foi de 78,2% utilizando-se 250 mg/L de coagulante. As dosagens de coagulante para ambos os corantes foram encontradas para uma solução de concentração inicial de 100 mg/L. Lee *et al.* (2006b) relatam que o valor de dosagem ótima de Cloreto de Alumínio encontrado foi de 250 mg/L para o corante Preto 5 e de 350 mg/L para o Laranja 16. O desvio padrão encontrado foi de 5,0 e 8,4%, para os corantes preto 5 e laranja 16, respectivamente.

Como a dose de coagulante altera a quantidade de flocos formados e sua tendência de decantação, a eficiência de remoção dos corantes diminui com a quantidade de coagulante, acima ou abaixo, de uma determinada dose ótima. Segundo Gregor *et al.* (1997), existe uma relação estequiométrica entre a carga negativa e a quantidade de coagulante necessária para a coagulação.

### **5.1.3 Dosagem Ótima de Alcalinizante**

Como já determinado em ensaios anteriores, o pH foi fixado em 6 e a dosagem de coagulante em 200 e 250 mg/L para os corantes Preto 5 e Laranja 16, respectivamente. A concentração de alcalinizante aplicada a cada jarro variou de 40 a 250 mg/L. Os dois produtos, coagulante e alcalinizante, são aplicados simultaneamente na solução com agitação para se obter uma melhor homogeneização e formação de flocos. Os resultados dos efeitos das diferentes dosagens de alcalinizante são apresentados na Figura 11.



**Figura 11:** Dosagem ótima de alcalinizante para a remoção de corantes reativos no processo de coagulação-floculação-sedimentação. GMR: 175 rpm – 1,40 min. para ambos os corantes, GML: 20 rpm – 25 min. para Preto 5 e 15 rpm – 10 min. para Laranja 16. Tempo de sedimentação de 30 minutos.  $T = 25 \pm 1^\circ\text{C}$ .

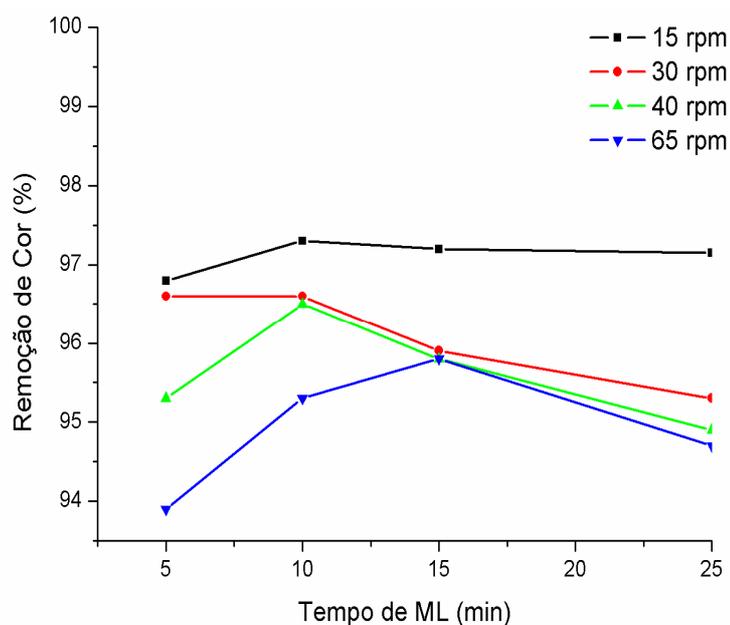
A adição do carbonato de sódio à solução propiciou o meio adequado (meio básico) para a formação do precipitado  $\text{Al}(\text{OH})_3$  resultando em uma melhor eficiência na formação e decantação dos flocos. O pH da solução final após a adição do coagulante e do alcalinizante ficou em uma faixa de 4,5 – 5,5.

A máxima remoção para Preto 5 e Laranja 16 foi de 97 e 82,1%, com as respectivas concentrações de 110 e 140 mg/L de alcalinizante. Para ambos os corantes utilizou-se uma solução de concentração inicial de 100 mg/L de corante. O desvio padrão calculado para o corante laranja foi de 8,0% e, para o corante preto, de 16,0%.

#### 5.1.4 Otimização da Mistura Lenta: Velocidade e Tempo de Floculação

Com os parâmetros já definidos (pH, dosagem de coagulante e alcalinizante) nos itens 5.1.1, 5.1.2 e 5.1.3, foram realizados ensaios para a determinação da melhor velocidade de agitação e melhor tempo de floculação. Para a determinação do melhor

tempo de floculação, variou-se o mesmo de 5 a 25 minutos, como também foi variado os valores de velocidade de 15 a 65 rpm. Para este experimento utilizou-se o corante Preto 5. A Figura 12 apresenta os gráficos com as diferentes velocidades de agitação e tempos de floculação.

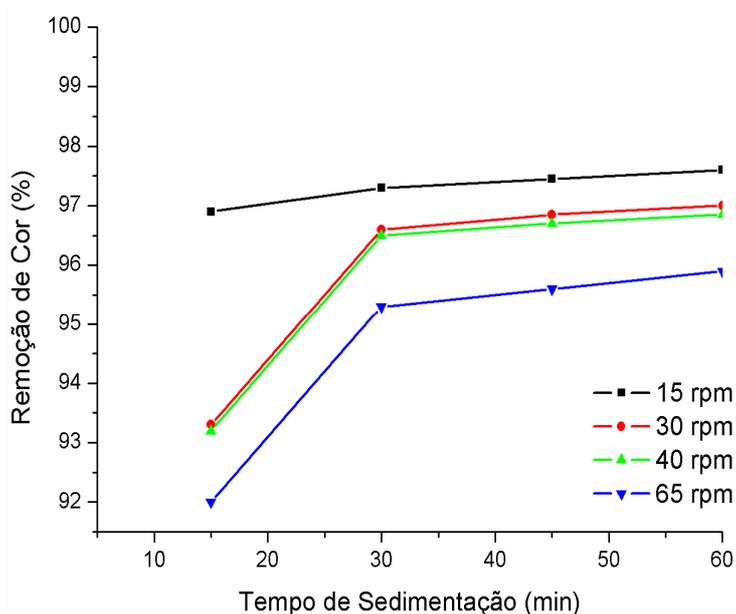


**Figura 12:** Otimização da etapa de Mistura Lenta para a remoção de corantes reativos no processo de coagulação-floculação-sedimentação. GMR: 175 rpm – 1,40 minutos. Tempo de sedimentação de 30 minutos.  $T = 25 \pm 1^\circ\text{C}$ .

De acordo com os resultados obtidos na Figura 12, a melhor velocidade não ultrapassa 15 rpm. A diminuição no tempo de floculação de 25 para 10 minutos alterou positivamente os resultados; decorrido este tempo não ocorreu aumento de remoção de cor no efluente. Pode-se concluir que com o aumento destes valores começa a ocorrer a quebra dos flocos já estabilizados. Os melhores resultados propiciaram uma remoção de 97,3% de cor. O desvio padrão encontrado para as velocidades de agitação de 15, 30, 40 e 65 rpm foi de 0,2, 0,6, 0,7 e 0,8%, respectivamente. Estes resultados indicam que não houve variação significativa entre as curvas experimentais.

### 5.1.5 Otimização do Tempo de Sedimentação

Para esta etapa de ensaios teve-se por objetivo otimizar o tempo de sedimentação, variando-se de 15 a 60 minutos, como também foi variado a velocidade de agitação (ML) de 15 a 65 rpm. Para este experimento foi utilizado o corante Preto 5 com solução de concentração inicial de 100 mg/L. A Figura 13 apresenta os gráficos com as diferentes velocidades utilizadas para determinação do melhor tempo de sedimentação.



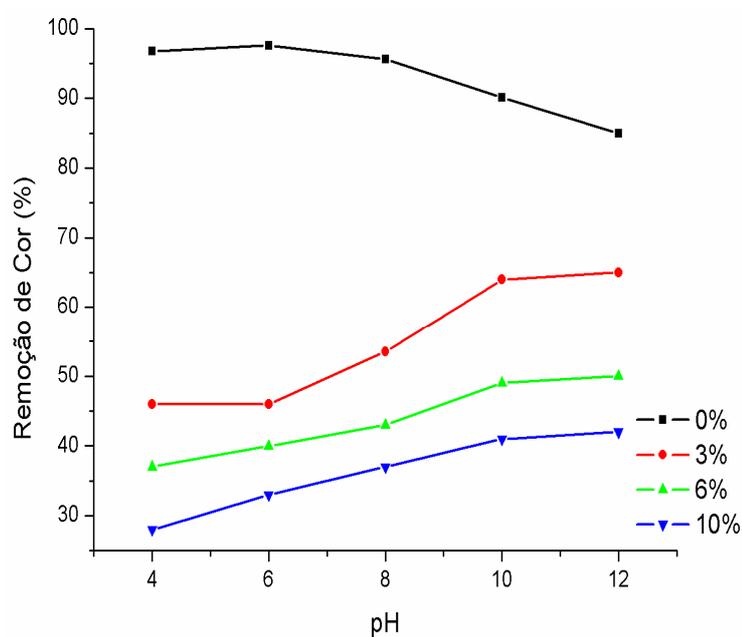
**Figura 13:** Otimização do Tempo de Sedimentação para a remoção de corantes reativos no processo de coagulação-floculação-sedimentação. GMR: 175 rpm – 1,40 minutos. Tempo de ML: 10 minutos. T = 25 ± 1°C.

Como pode ser observado na Figura 13, há uma melhora na eficiência de remoção com maiores tempo de sedimentação. Durante a sedimentação os flocos vão arrastando partículas que vão encontrando pelo caminho até atingir o fundo do jarro, para constituírem assim o chamado lodo químico (formado pela adição de coagulantes). A máxima remoção de cor foi de 97,6%. O desvio padrão calculado para as velocidades de agitação de 15, 30, 40 e 65 rpm, variando-se os tempos de sedimentação, foram de 0,3, 1,7, 1,7 e 1,8%, respectivamente.

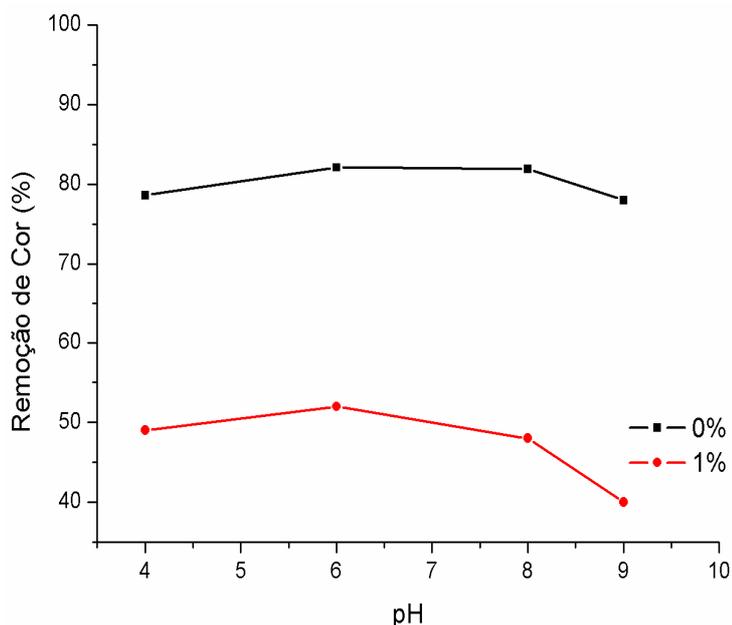
### 5.1.6 Influência da Adição de Sal

Os ensaios com a adição de sal à solução foram realizados utilizando-se os parâmetros mais adequados encontrados nos itens 5.1.2 a 5.1.5; no entanto, devido à forte influência do pH na solução em estudo, foram determinados novos valores do mesmo.

A remoção dos corantes Preto 5 e Laranja 16 sob a influência da adição do cloreto de sódio em determinada faixa de pH pode ser analisada através dos resultados apresentados nas Figuras 14 e 15.



**Figura 14:** Efeito do pH com a adição de sal à solução – Corante Preto 5



**Figura 15:** Efeito do pH com a adição de sal à solução – Corante Laranja 16

Com a adição do cloreto de sódio na solução corante, a eficiência de remoção tornou-se pior para ambos os corantes. Esta baixa remoção pode ocorrer devido à influência dos íons (cloreto e sódio), afetando significativamente a eficiência no processo de coagulação. Com relação ao corante Laranja 16, a máxima quantidade de cloreto de sódio utilizada foi de 1%, pois em concentrações maiores o mecanismo da coagulação não se realizava de maneira efetiva para este corante. Para o corante Preto 5, foi possível testar uma ampla faixa de concentrações salinas. O efeito salino pode provocar disfunções no processo de coagulação, sobretudo se ocorrerem alterações abruptas na concentração destes íons.

À medida que aumenta a concentração de íons na solução, a gama de pH ótimo do sal inorgânico coagulante tende a alargar, para valores de pH mais ácidos ou mais básicos dependendo das características do corante em estudo. Para o corante Preto 5, o melhor meio na presença do cloreto de sódio foi em pH 10 e, na ausência do mesmo, em pH 6 conforme determinado no item 5.1.1. Para o corante Laranja 16, tanto na presença quanto na ausência de sal, o meio mais adequado permaneceu em pH 6.

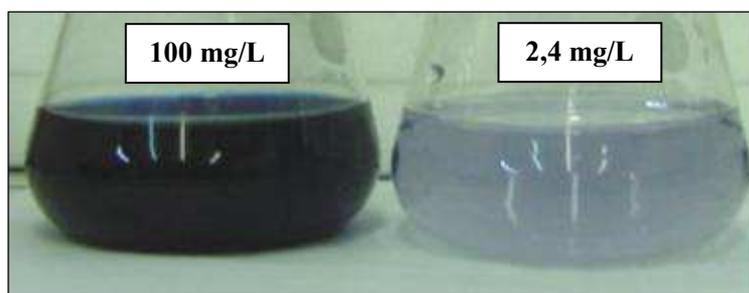
Após a determinação dos parâmetros mais adequados na etapa de coagulação-floculação-sedimentação para a remoção dos corantes em estudo seguiu-se para a próxima

etapa de tratamento. A avaliação dos resultados nos ensaios no equipamento *Jar Test* pode ser encontrada na Tabela 9 e nas Figuras 16 e 17.

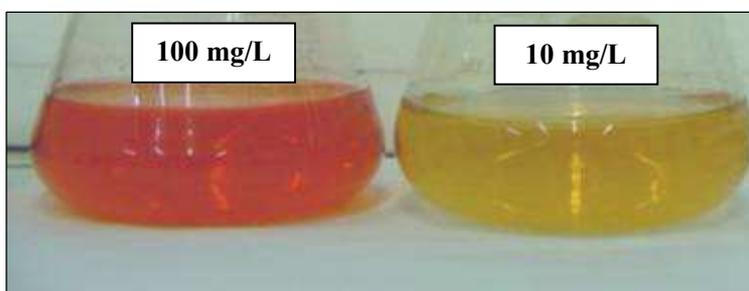
**Tabela 9:** Condições mais adequadas para a remoção dos corantes estudados nos ensaios de coagulação-floculação-sedimentação.

Parâmetros	Melhor Condição	
	Preto Reativo 5	Laranja Reativo 16
Corantes	Preto Reativo 5	Laranja Reativo 16
pH	6,0	6,0
Dosagem de Coagulante	200 mg/L	250 mg/L
Dosagem de Alcalinizante	110 mg/L	140 mg/L
Adição de Sal	0%	0%
Mistura Rápida	175 rpm/1,40 min.	175 rpm/1,40 min.
Mistura Lenta	15 rpm/10 min.	15 rpm/10 min.
Tempo de Sedimentação	60 min.	60 min.
Remoção de Cor*	97,6 %	90 %

\*Concentração inicial = 100 mg/L



**Figura 16:** Corante Preto 5 pré-tratado.



**Figura 17:** Corante Laranja 16 pré-tratado.

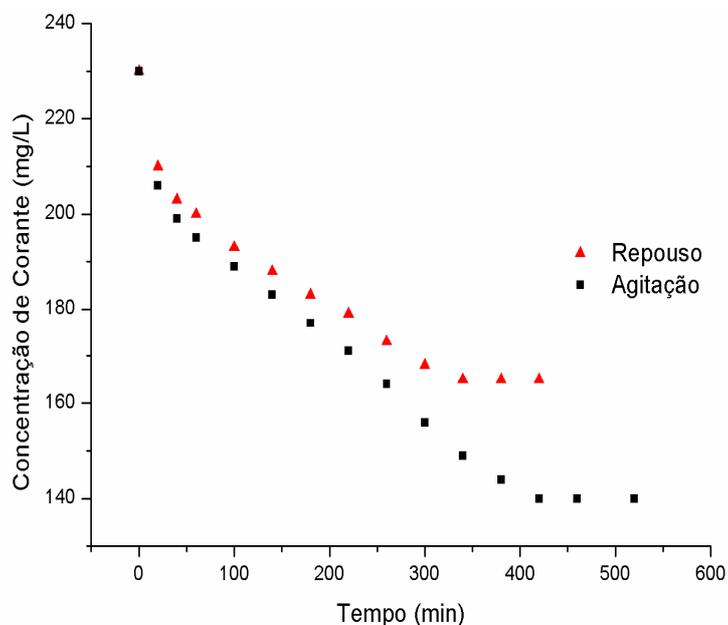
## 5.2 Processo 2: Adsorção

Neste item serão apresentados os resultados dos ensaios experimentais obtidos em batelada com o efluente sintético pré-tratado utilizando como adsorvente carvão ativado. Os estudos cinéticos e termodinâmicos de adsorção em batelada foram realizados utilizando os corantes reativos Preto 5 e Laranja 16.

### 5.2.1 Influência da Agitação

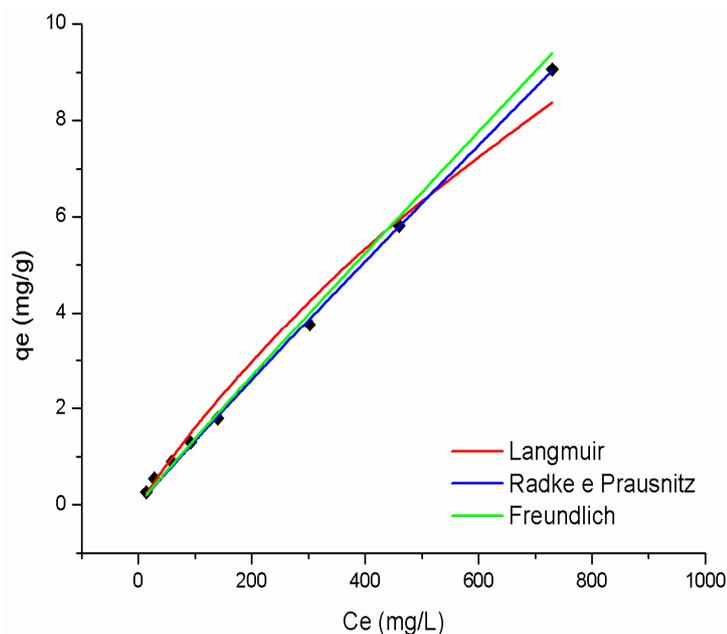
Procurou-se estudar a influência da agitação no processo de remoção de cor objetivando-se uma melhora no fenômeno da adsorção. Para todas as cinéticas realizadas foi mantida a massa de 1,0 g de carvão em 20 mL de solução e concentração inicial de corante de 400 mg/L para a etapa de coagulação chegando com uma concentração de 230 mg/L no processo de adsorção.

Soluções concentradas do corante em estudo foram submetidas a uma agitação constante de 100 rpm. Em seguida, soluções idênticas foram mantidas em repouso. O efeito da agitação na cinética de adsorção é ilustrado na Figura 18.



**Figura 18:** Cinética de adsorção do corante Reativo Preto 5 com influência da agitação.

Através dos resultados obtidos dos vários experimentos realizados com diferentes concentrações da solução e mesma massa de adsorvente, é possível construir as isotermas de adsorção, ilustradas nas Figuras 19 e 20, com agitação e sem agitação, respectivamente. Os parâmetros das isotermas, obtidos com agitação e sem agitação, são apresentados nas Tabelas 10 e 11.

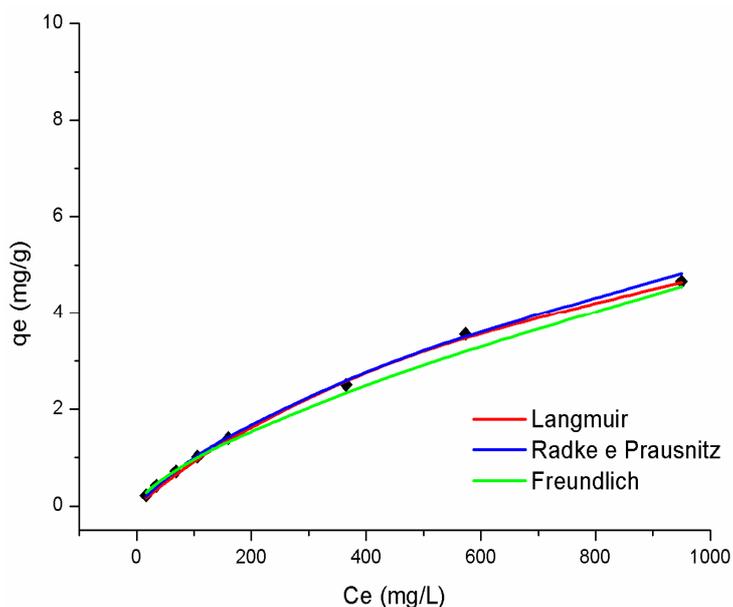


**Figura 19:** Isoterma de adsorção do corante Preto Reativo 5 com agitação constante.

**Tabela 10:** Parâmetros das Isotermas de Adsorção para agitação constante.

Tipo de Isoterma	Parâmetro 1	Parâmetro 2	Parâmetro 3	R <sup>2</sup>
<b>Langmuir</b>	$q_m = 9,8$	$K_L = 0,002$	-	0,9949
<b>Freundlich</b>	$K_F = 0,026$	$n = 0,877$	-	0,9968
<b>Radke &amp; Prausnitz</b>	$q_0 = 0,338$	$K = 0,017$	$b = 0,014$	0,9991

\* R<sup>2</sup>: coeficiente de correlação



**Figura 20:** Isoterma de adsorção do corante Preto Reativo 5 para solução em repouso.

**Tabela 11:** Parâmetros das Isotermas de Adsorção para solução em repouso.

Tipo de Isoterma	Parâmetro 1	Parâmetro 2	Parâmetro 3	R <sup>2</sup>
<b>Langmuir</b>	$q_m = 5$	$K_L = 0,003$	-	0,9940
<b>Freundlich</b>	$K_F = 0,030$	$n = 0,751$	-	0,9977
<b>Radke &amp; Prausnitz</b>	$q_0 = 0,657$	$K = 0,020$	$b = 0,014$	0,9973

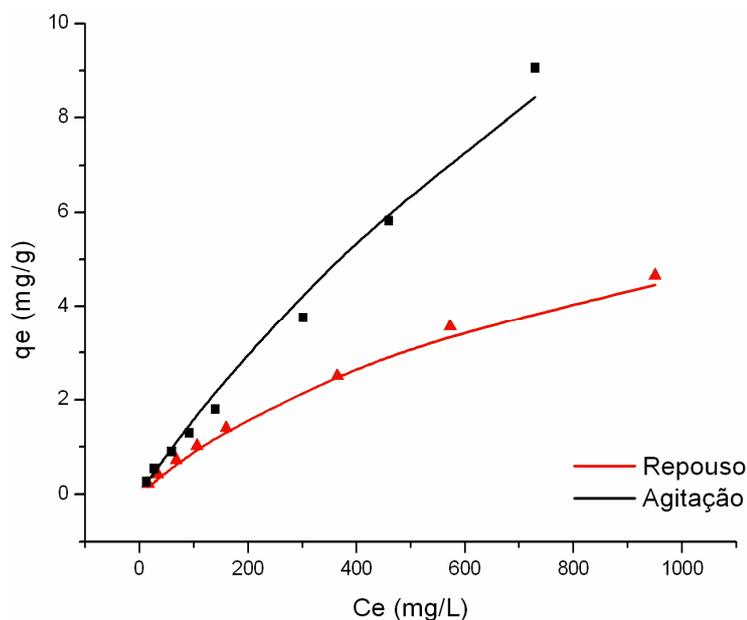
\* R<sup>2</sup>: coeficiente de correlação

Para o caso da agitação,  $R_L$  varia entre 0,412 e 0,975 ( $0 < R_L < 1$ ), e o coeficiente de Freundlich,  $n$ , também cumpre a condição de adsorção favorável com o valor de 0,877 ( $0 < n < 1$ ).

Para o caso de repouso,  $R_L$  varia entre 0,273 e 0,957 ( $0 < R_L < 1$ ), e o coeficiente de Freundlich é 0,751 ( $0 < n < 1$ ).

De acordo com as Figuras 19 e 20, observa-se um comportamento favorável das isotermas de adsorção, apresentando um bom ajuste para os dados experimentais obtidos. Neste trabalho, será utilizada a isoterma de Langmuir para representar as condições de equilíbrio do sistema, pois este é um modelo teórico, e os outros modelos de isotermas utilizados neste estudo, Freundlich e Radke & Prausnitz, são de natureza empírica e não possuem um significado físico.

A Figura 21 apresenta as isotermas de Langmuir obtidas para o caso de agitação e de repouso.



**Figura 21:** Isotermas de Langmuir para os casos de agitação e repouso.

Analisando-se os parâmetros das isotermas de Langmuir apresentados nas Tabelas 10 e 11, bem como a Figura 21, verifica-se a significativa influência da agitação, sendo que a capacidade máxima de adsorção,  $q_m$ , é de 9,8 e 5 mg/g, com sistema de agitação e em repouso, respectivamente.

Crini *et al.* (2007) avaliaram o efeito da agitação na adsorção do corante Verde Básico 4, sendo que a capacidade máxima de adsorção aumentou de 6,8 para 8,2 mg/g com o aumento da agitação de 50 para 150 rpm. Isto pode ser explicado pelo fato de que com o aumento da agitação houve uma redução na camada limite ao redor das partículas, aumentando então o coeficiente de transferência de massa externa, e realçando a capacidade de adsorção.

Dessa forma os ensaios seguintes foram realizados com agitação constante.

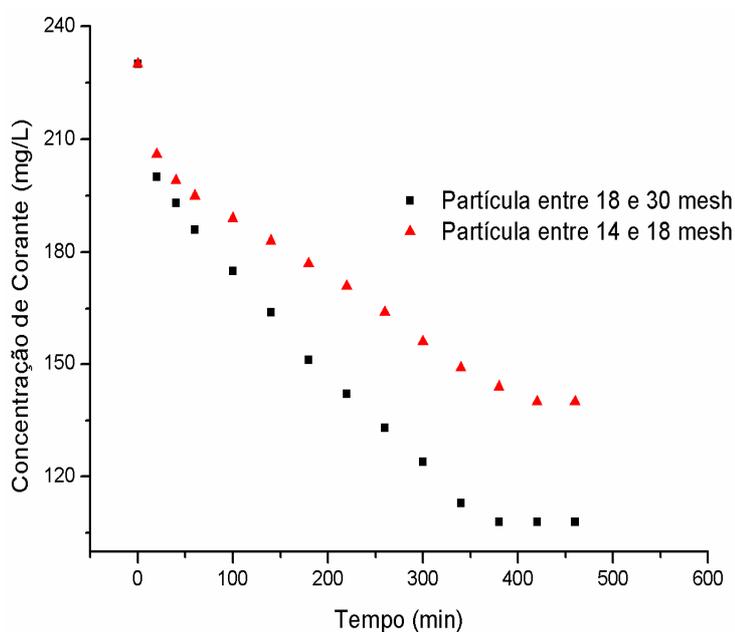
### 5.2.2 Influência da Granulometria do Adsorvente

Os ensaios cinéticos foram realizados para sistemas idênticos com variação apenas do tamanho da partícula de adsorvente. O carvão ativado foi peneirado e separado em duas diferentes granulometrias:

*Menor*: partícula entre 18 e 30 mesh (1,0 mm e 600  $\mu\text{m}$ );

*Maior*: partícula entre 14 e 18 mesh (1,4 mm e 1,0 mm).

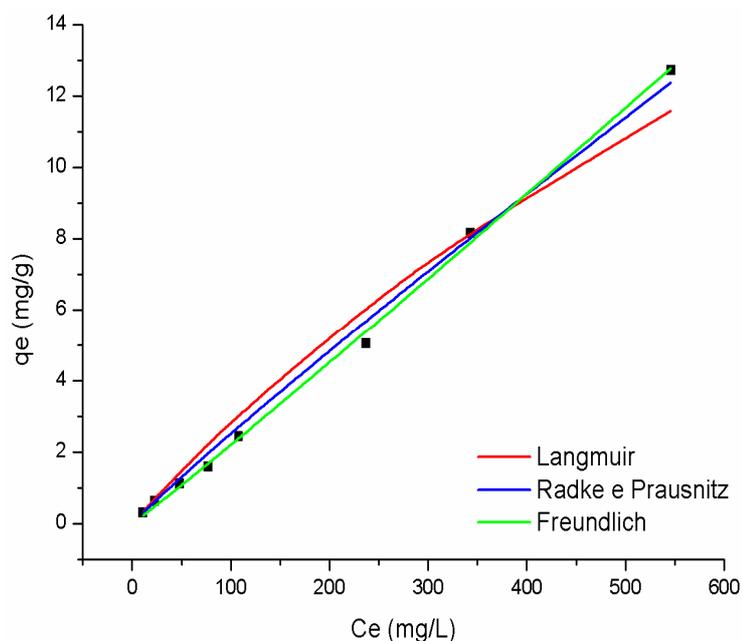
A influência do tamanho da partícula do carvão na cinética de adsorção é apresentada na Figura 22.



**Figura 22:** Cinética de adsorção do corante Preto Reativo 5 para diferentes granulometrias do adsorvente.

Analisando-se os resultados apresentados na Figura 22, verifica-se que o tempo de equilíbrio de adsorção para a partícula de maior granulometria é de 420 minutos (7 horas). No caso da partícula de menor granulometria, a adsorção é um pouco mais rápida, e o equilíbrio é atingido em aproximadamente 380 minutos.

As isotermas de adsorção obtidas para as duas granulometrias estudadas são ilustradas nas Figuras 23 e 24. Os parâmetros das isotermas são apresentados nas Tabelas 12 e 13.

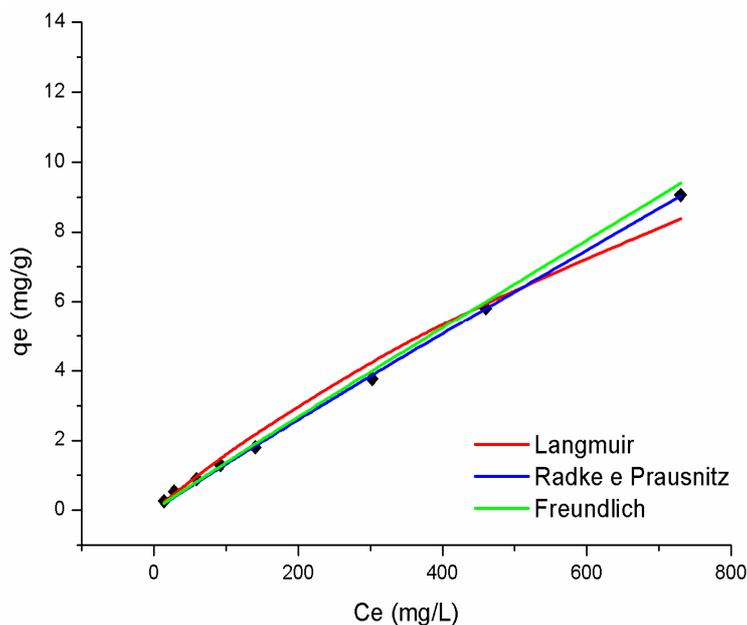


**Figura 23:** Isoterma de adsorção do corante Preto Reativo 5 com granulometria do adsorvente entre 18 e 30 mesh.

**Tabela 12:** Parâmetros das Isotermas de Adsorção com granulometria do adsorvente entre 18 e 30 mesh.

Tipo de Isoterma	Parâmetro 1	Parâmetro 2	Parâmetro 3	R <sup>2</sup>
Langmuir	$q_m = 13$	$K_L = 0,002$	-	0,9950
Freundlich	$K_F = 0,031$	$n = 0,939$	-	0,9951
Radke & Prausnitz	$q_0 = 0,322$	$K = 0,042$	$b = 0,030$	0,9942

\* R<sup>2</sup>: coeficiente de correlação



**Figura 24:** Isoterma de adsorção do corante Preto Reativo 5 com granulometria do adsorvente entre 14 e 18 mesh.

**Tabela 13:** Parâmetros das Isotermas de Adsorção com granulometria do adsorvente entre 14 e 18 mesh.

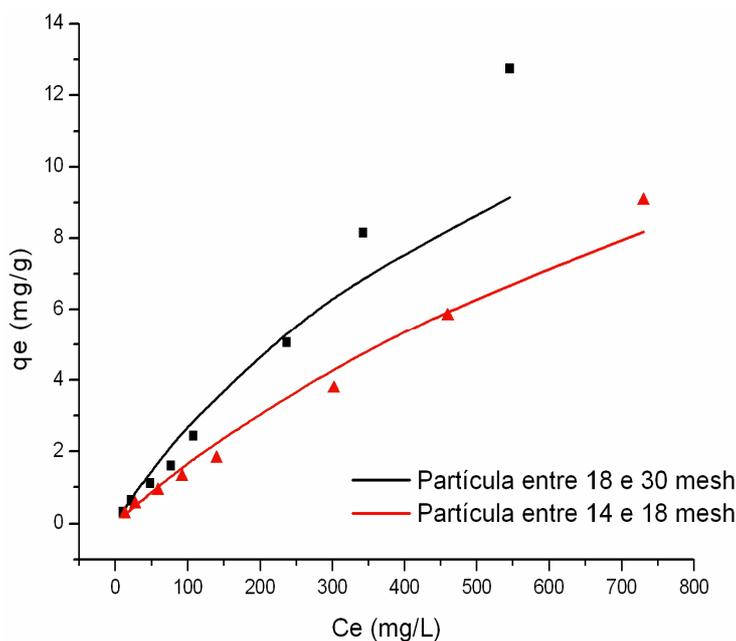
Tipo de Isoterma	Parâmetro 1	Parâmetro 2	Parâmetro 3	R <sup>2</sup>
Langmuir	$q_m = 9,8$	$K_L = 0,002$	-	0,9949
Freundlich	$K_F = 0,026$	$n = 0,877$	-	0,9968
Radke & Prausnitz	$q_0 = 0,338$	$K = 0,017$	$b = 0,014$	0,9991

\* R<sup>2</sup>: coeficiente de correlação

Para granulometria entre 18 e 30 mesh,  $R_L$  varia entre 0,443 e 0,975 ( $0 < R_L < 1$ ) e o coeficiente de Freundlich é 0,939 ( $0 < n < 1$ ), cumprindo a condição de adsorção favorável.

Para o caso da granulometria entre 14 e 18 mesh,  $R_L$  varia entre 0,412 e 0,975 ( $0 < R_L < 1$ ), e o coeficiente de Freundlich é 0,877 ( $0 < n < 1$ ).

A Figura 25 ilustra as isotermas de Langmuir para os casos de diferentes granulometrias.

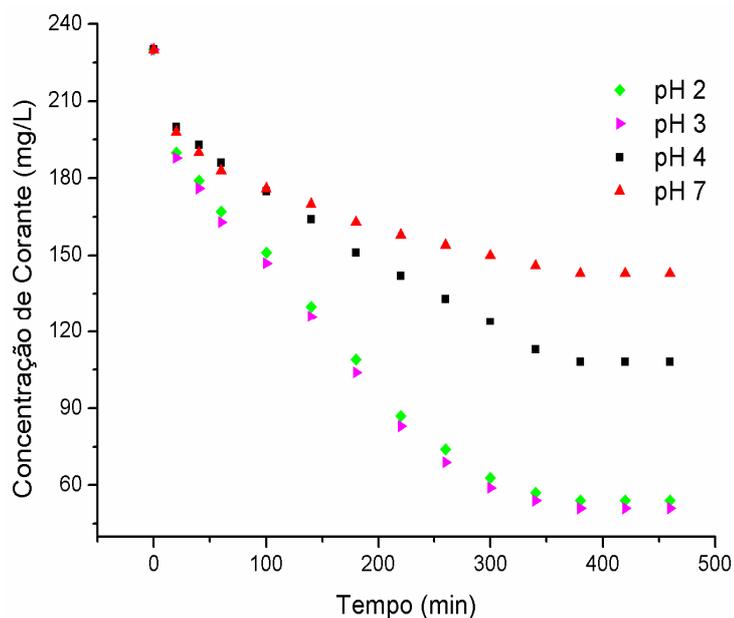


**Figura 25:** Isotermas de Langmuir para diferentes granulometrias.

Analisando os parâmetros de Langmuir apresentados nas Tabelas 12 e 13, verifica-se que a capacidade máxima de adsorção,  $q_m$ , aumenta de 9,8 para 13 mg/g com a diminuição do tamanho da partícula do adsorvente. Isto acontece, pois quanto menor for o tamanho da partícula, maior será a área superficial total disponível para o contato entre o adsorvente e o adsorbato, favorecendo o processo de adsorção. Observações similares foram publicadas por Robinson *et al.* (2001) e Al-Futaisi *et al.* (2007). Para favorecer o processo de remoção do corante, foi selecionada a granulometria entre 18 e 30 mesh, que corresponde à partícula de menor tamanho.

### 5.2.3 Influência do pH

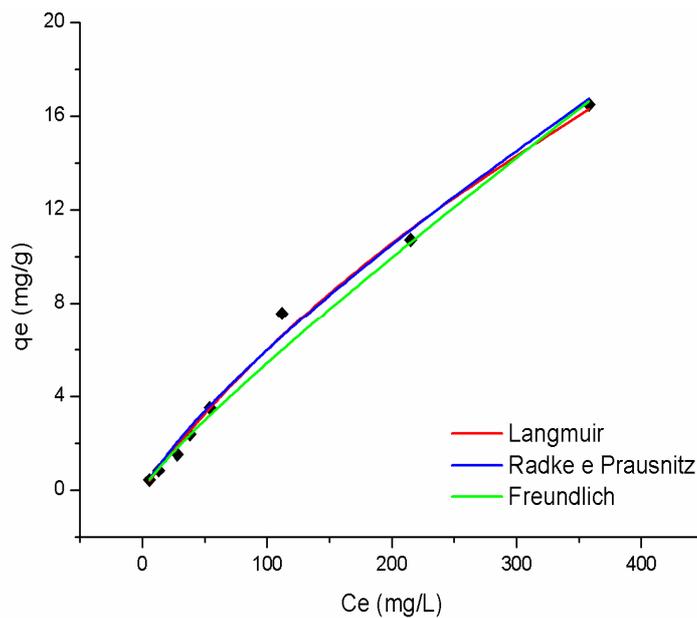
A influência do pH sobre a adsorção de corantes em carvão ativado foi analisada por meio de cinéticas de adsorção realizadas à temperatura de 25°C, a fim de selecionar o pH mais favorável à fixação dos corantes no carvão. Estas cinéticas são apresentadas na Figura 26.



**Figura 26:** Cinética de adsorção do corante Preto Reativo 5 para diferentes valores de pH.

Por intermédio das cinéticas apresentadas na Figura 26 pode-se conhecer o tempo necessário para o processo de adsorção atingir o equilíbrio. Com o tempo de equilíbrio definido, foi possível construir as isothermas de adsorção ( $q_e$  versus  $C_e$ ) para os diferentes valores de pH, 2, 3, 4 e 7, como mostram as Figuras 27, 28, 29 e 30, respectivamente.

Os dados experimentais da variação de  $q_e$  (mg/g) em função de  $C_e$  (mg/L) foram ajustados pelos modelos de Langmuir, Freundlich e Radke & Prausnitz. Os parâmetros encontrados para as isothermas, com diferentes valores de pH, 2, 3, 4 e 7, são mostrados nas Tabelas 14, 15, 16 e 17, respectivamente.

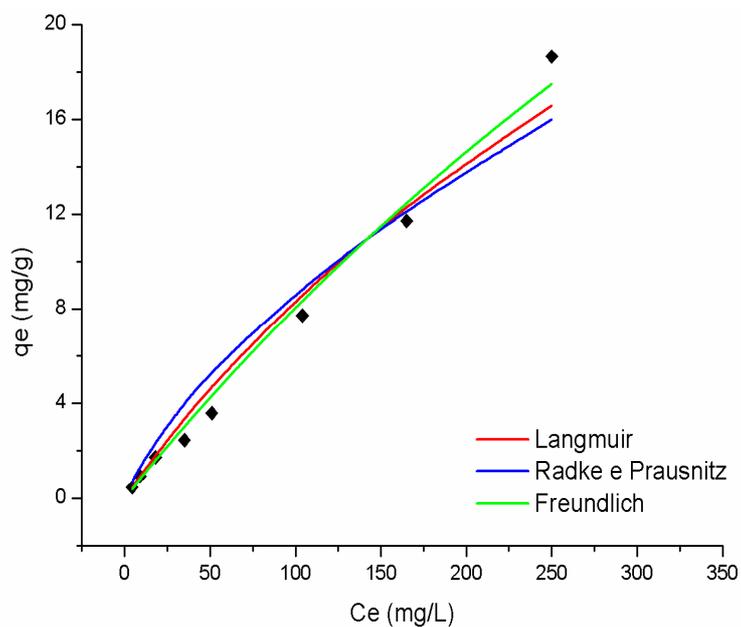


**Figura 27:** Isoterma de adsorção do corante Preto Reativo 5 para pH = 2.

**Tabela 14:** Parâmetros das Isotermas de Adsorção para solução aquosa com pH = 2.

Tipo de Isoterma	Parâmetro 1	Parâmetro 2	Parâmetro 3	$R^2$
<b>Langmuir</b>	$q_m = 16,6$	$K_L = 0,002$	-	0,9903
<b>Freundlich</b>	$K_F = 0,087$	$n = 0,907$	-	0,9927
<b>Radke &amp; Prausnitz</b>	$q_0 = 0,436$	$K = 0,091$	$b = 0,102$	0,9931

\*  $R^2$ : coeficiente de correlação

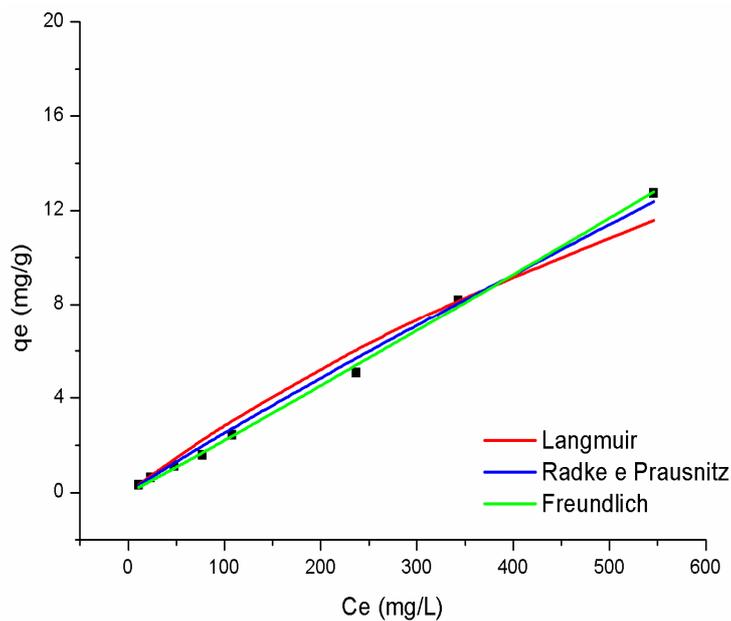


**Figura 28:** Isoterma de adsorção do corante Preto Reativo 5 para pH = 3.

**Tabela 15:** Parâmetros das Isotermas de Adsorção para solução aquosa com pH = 3.

Tipo de Isoterma	Parâmetro 1	Parâmetro 2	Parâmetro 3	$R^2$
<b>Langmuir</b>	$q_m = 19$	$K_L = 0,006$	-	0,9963
<b>Freundlich</b>	$K_F = 0,120$	$n = 0,895$	-	0,9942
<b>Radke &amp; Prausnitz</b>	$q_0 = 0,568$	$K = 0,082$	$b = 0,185$	0,9479

\* $R^2$ : coeficiente de correlação

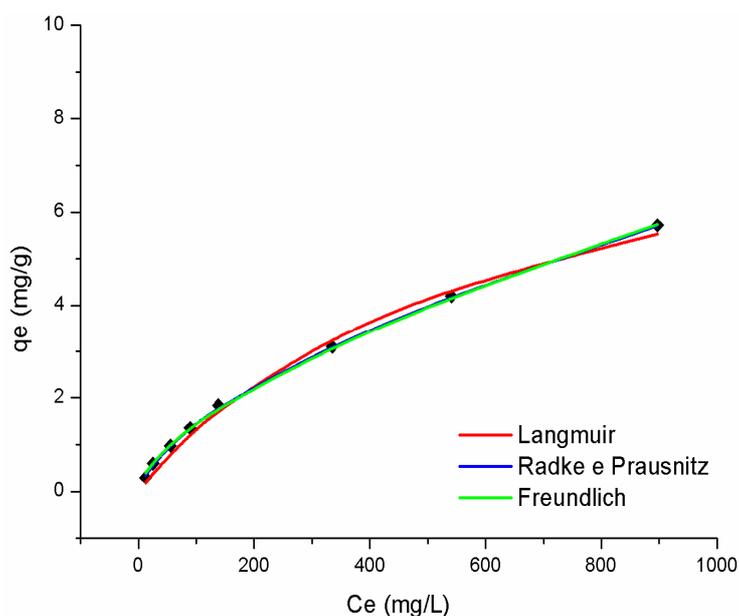


**Figura 29:** Isoterma de adsorção do corante Preto Reativo 5 para pH = 4.

**Tabela 16:** Parâmetros das Isotermas de Adsorção para solução aquosa com pH = 4.

Tipo de Isoterma	Parâmetro 1	Parâmetro 2	Parâmetro 3	R <sup>2</sup>
<b>Langmuir</b>	$q_m = 13$	$K_L = 0,002$	-	0,9950
<b>Freundlich</b>	$K_F = 0,031$	$n = 0,939$	-	0,9951
<b>Radke &amp; Prausnitz</b>	$q_0 = 0,322$	$K = 0,042$	$b = 0,030$	0,9942

\* R<sup>2</sup>: coeficiente de correlação



**Figura 30:** Isoterma de adsorção do corante Preto Reativo 5 para pH = 7.

**Tabela 17:** Parâmetros das Isotermas de Adsorção para solução aquosa com pH = 7.

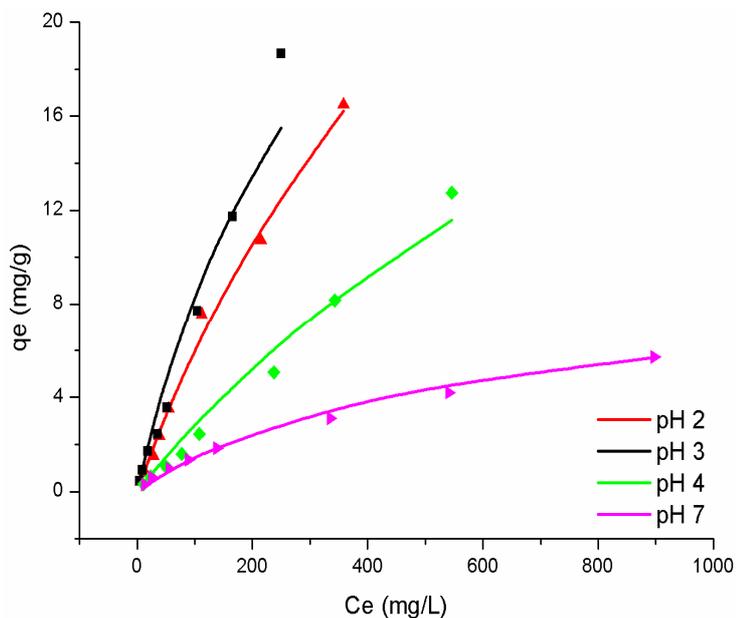
Tipo de Isoterma	Parâmetro 1	Parâmetro 2	Parâmetro 3	R <sup>2</sup>
<b>Langmuir</b>	$q_m = 5,8$	$K_L = 0,004$	-	0,9916
<b>Freundlich</b>	$K_F = 0,063$	$n = 0,671$	-	0,9934
<b>Radke &amp; Prausnitz</b>	$q_0 = 0,440$	$K = 0,506$	$b = 0,071$	0,9997

\* R<sup>2</sup>: coeficiente de correlação

Analisando os parâmetros de Langmuir apresentados nas Tabelas 14, 15, 16 e 17, verifica-se que a capacidade máxima de adsorção cresce de 16,6 para 19 mg/g com o aumento do pH de 2 para 3. Porém decresce para 5,8 mg/g com o contínuo aumento para pH 7. Dessa forma, conclui-se que 3 é o pH ótimo para melhorar o processo de remoção de cor.

Para os quatro casos de pH estudados,  $R_L$  varia entre 0,206 e 0,976 ( $0 < R_L < 1$ ), e o coeficiente de Freundlich,  $n$ , varia entre 0,671 e 0,939 ( $0 < n < 1$ ), cumprindo a condição de adsorção favorável.

A Figura 31 apresenta as isotermas de Langmuir do corante sobre carvão ativado, obtidas para os diferentes casos de pH estudados.



**Figura 31:** Isotermas de Langmuir para os diferentes valores de pH.

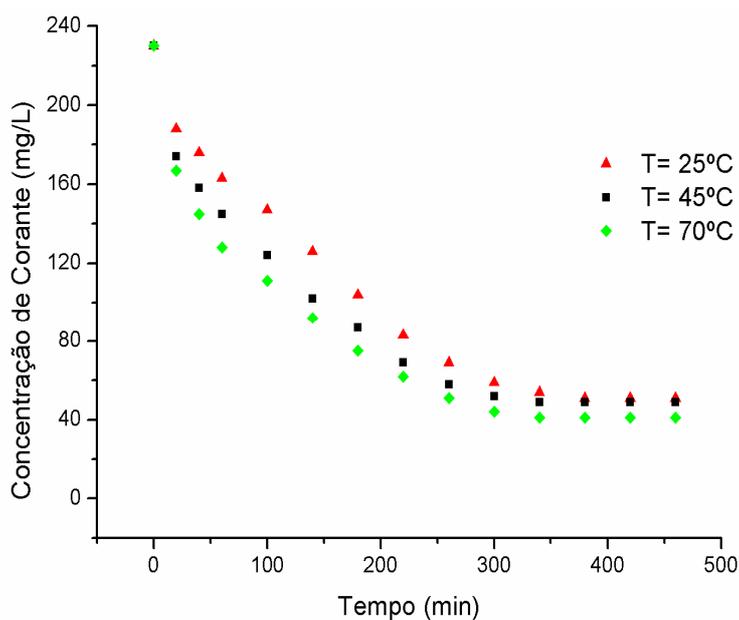
O pH se mostrou como forte parâmetro no desempenho da capacidade de adsorção, influenciando não apenas a carga superficial do adsorvente, mas também no nível de ionização do material presente na solução. Segundo estudo relatado por Malik (2004), com os corantes Diretos Azul 2B e Verde B em carvão ativado, uma das razões para a maior adsorção em meio ácido poderia ser que a baixos valores de pH ocorre um aumento na concentração de íons positivos ( $H^+$ ) no sistema e a superfície do carvão ativado adquire cargas positivas por adsorção destes íons. Com a superfície do carvão carregada positivamente, uma significativa atração eletrostática ocorre entre as cargas positivas na superfície do carvão e as moléculas negativas do corante ocorrendo a máxima adsorção dos corantes. Quando o pH do sistema é aumentado através de valores alcalinos, o número de sítios carregados negativamente aumenta diminuindo o número de sítios positivos. Os sítios do adsorvente carregados negativamente não favorecem a adsorção de moléculas de corantes aniônicos devido a repulsão eletrostática. A baixa adsorção dos corantes reativos em meio alcalino é também devido a competição do excesso de íons  $OH^-$  com as moléculas aniônicas dos corantes para dentro dos sítios de adsorção.

Para o corante estudado, maiores rendimentos foram alcançados mantendo os sistemas de adsorção a pH 3. Resultados semelhantes foram obtidos por Dallago e

Smaniotto (2005), na remoção dos corantes Vermelho Drimaren, Amarelo Cibacone e Índigo Carmine, e por Kimura *et al.* (1999), com os corantes Preto 5 e Laranja 16, ambos em pH 3.

#### 5.2.4 Influência da Temperatura

De acordo com as características físicas da adsorção, sua eficiência deve diminuir com o aumento da temperatura, sendo caracterizado como um fenômeno exotérmico. Em muitos sistemas isto ocorre, mas em outros, notadamente na quimissorção, obtêm-se resultados diferentes (CIOLA, 1981). A influência da temperatura na cinética de adsorção é apresentada na Figura 32.

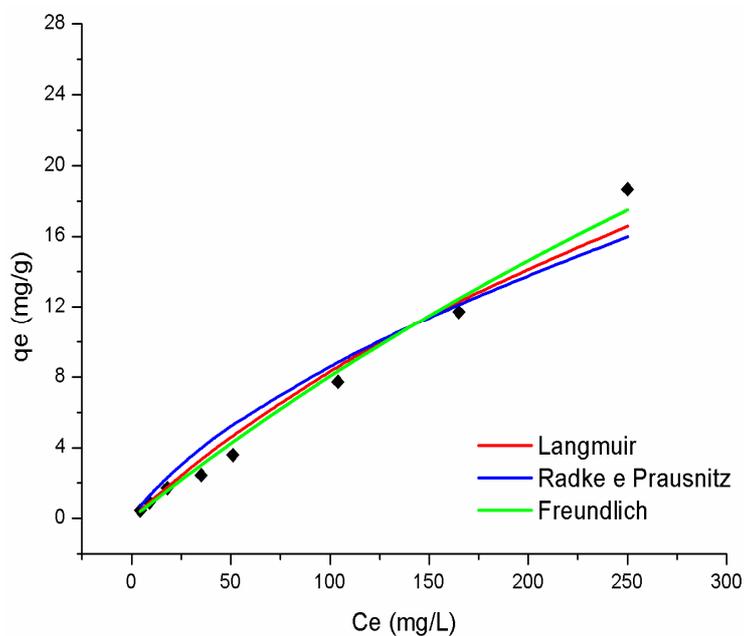


**Figura 32:** Cinética de adsorção do corante Preto Reativo 5 para diferentes temperaturas.

Avaliando-se os resultados apresentados na Figura 32, verifica-se que o tempo necessário para o equilíbrio ser atingido é de aproximadamente 380 minutos, para as temperaturas estudadas.

Os dados cinéticos permitiram a construção das isotermas de adsorção, ilustradas nas Figuras 33, 34 e 35, para as temperaturas de 25, 45 e 70°C, respectivamente. Os

parâmetros das isotermas de adsorção, para as temperaturas de 25, 45 e 70°C, são apresentados nas Tabelas 18, 19 e 20, respectivamente.

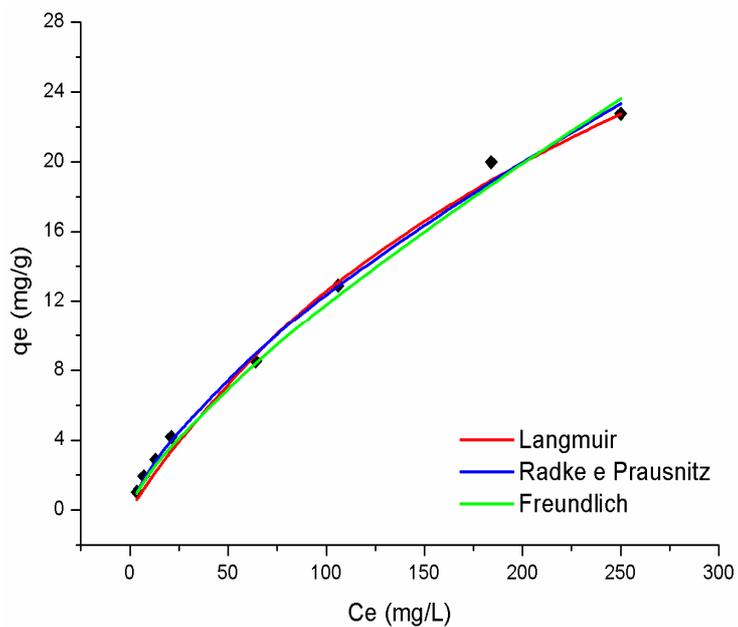


**Figura 33:** Isoterma de adsorção do corante Preto Reativo 5 a 25°C.

**Tabela 18:** Parâmetros das Isotermas de Adsorção a 25°C.

Tipo de Isoterma	Parâmetro 1	Parâmetro 2	Parâmetro 3	R <sup>2</sup>
<b>Langmuir</b>	$q_m = 19$	$K_L = 0,006$	-	0,9963
<b>Freundlich</b>	$K_F = 0,120$	$n = 0,895$	-	0,9942
<b>Radke &amp; Prausnitz</b>	$q_0 = 0,568$	$K = 0,082$	$b = 0,185$	0,9479

\* R<sup>2</sup>: coeficiente de correlação

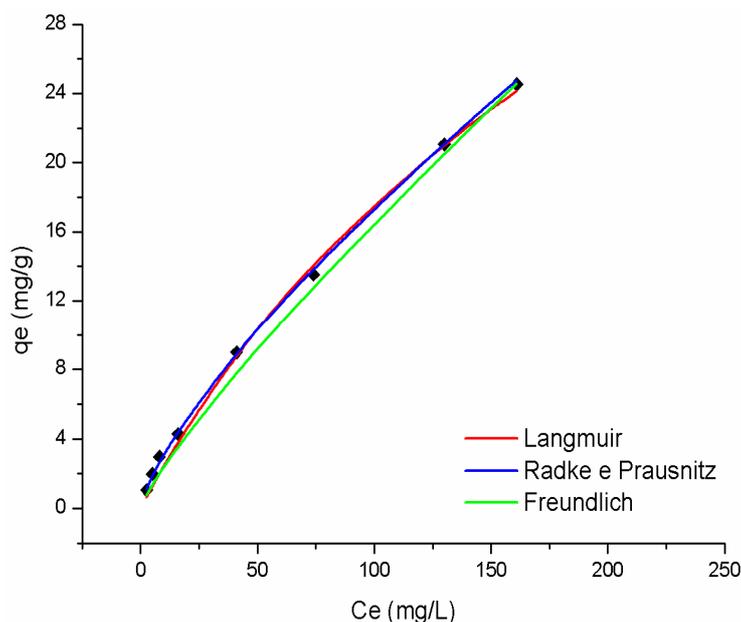


**Figura 34:** Isoterma de adsorção do corante Preto Reativo 5 a 45°C.

**Tabela 19:** Parâmetros das Isotermas de Adsorção a 45°C.

Tipo de Isoterma	Parâmetro 1	Parâmetro 2	Parâmetro 3	R <sup>2</sup>
<b>Langmuir</b>	$q_m = 21$	$K_L = 0,015$	-	0,9913
<b>Freundlich</b>	$K_F = 0,451$	$n = 0,718$	-	0,9981
<b>Radke &amp; Prausnitz</b>	$q_0 = 0,404$	$K = 0,482$	$b = 0,512$	0,9964

\* R<sup>2</sup>: coeficiente de correlação



**Figura 35:** Isoterma de adsorção do corante Preto Reativo 5 a 70°C.

**Tabela 20:** Parâmetros das Isotermas de Adsorção a 70°C.

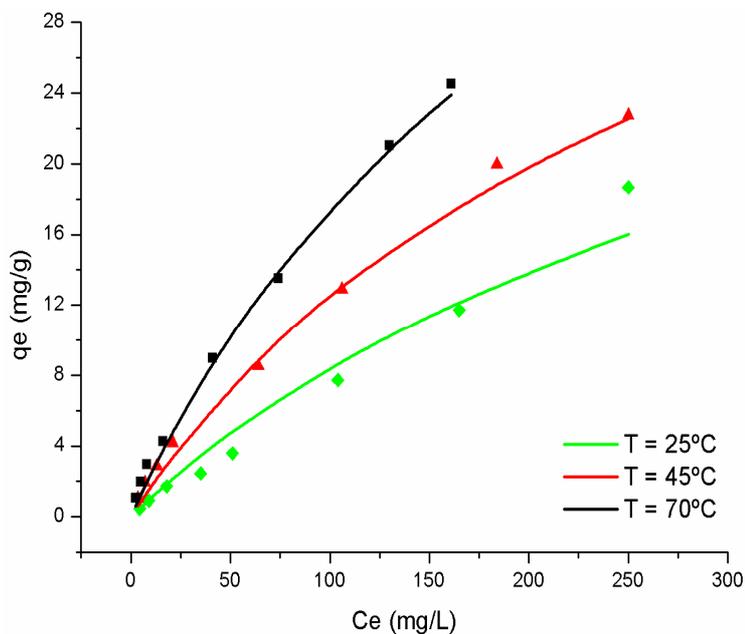
Tipo de Isoterma	Parâmetro 1	Parâmetro 2	Parâmetro 3	R <sup>2</sup>
<b>Langmuir</b>	$q_m = 24,4$	$K_L = 0,018$	-	0,9935
<b>Freundlich</b>	$K_F = 0,581$	$n = 0,737$	-	0,9978
<b>Radke &amp; Prausnitz</b>	$q_0 = 0,285$	$K = 3,172$	$b = 2,231$	0,9993

\* R<sup>2</sup>: coeficiente de correlação

Comparando os parâmetros de Langmuir apresentados nas Tabelas 18, 19 e 20, verifica-se que a capacidade máxima de adsorção,  $q_m$ , cresce de 19 para 24,4, com o contínuo aumento da temperatura de 25 para 70°C, mostrando assim, o comportamento endotérmico deste processo de adsorção. Este resultado é consistente com o que é relatado por Senthilkumaar *et al.* (2006), onde a capacidade de adsorção para o corante violeta cristal aumentou 40% quando a temperatura aumenta de 28 para 48°C.

Para os três diferentes casos de temperatura,  $R_L$  varia entre 0,216 e 0,976 ( $0 < R_L < 1$ ), e o coeficiente de Freundlich varia entre 0,718 e 0,895, cumprindo a condição de  $0 < n < 1$  para adsorção favorável.

As isotermas de Langmuir obtidas para os diferentes casos de temperatura são apresentadas na Figura 36.



**Figura 36:** Isotermas de Langmuir para diferentes temperaturas, 25, 45 e 70°C.

A Figura 36 ilustra o comportamento endotérmico do processo de adsorção, mostrando que o aumento da temperatura favorece a transferência do corante da fase fluida para a fase sólida adsorvente.

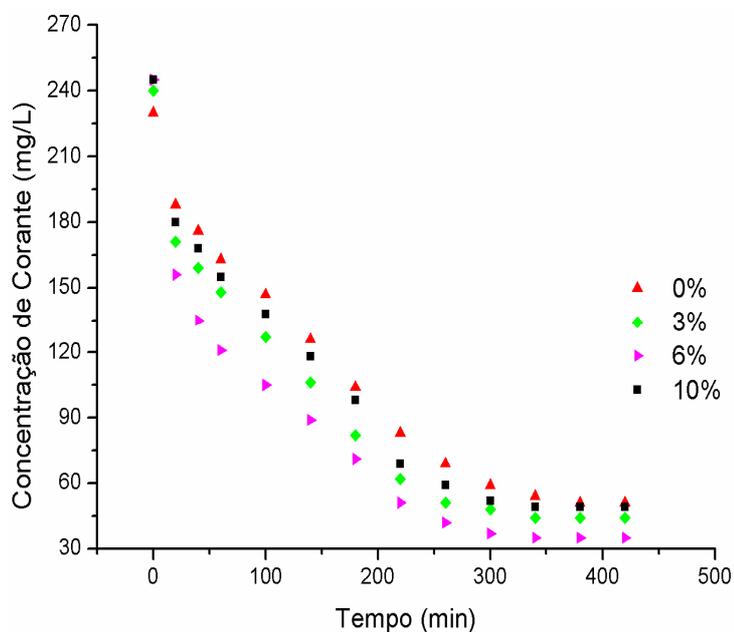
Segundo Dogan e Alkan (2003), este comportamento endotérmico poderia ser, possivelmente, devido ao aumento da porosidade e do volume total dos poros do adsorvente com o aumento da temperatura. Acredita-se também, que há uma possibilidade de aumento do número de sítios ativos para adsorção com o aumento da temperatura. Isto pode ser um resultado do aumento da mobilidade das moléculas de corante com o aumento da temperatura.

Outras pesquisas também verificaram este comportamento endotérmico do processo de adsorção, como mostram os trabalhos de Bhatnagar (2007) e Namasivayam e Sangeetha (2008).

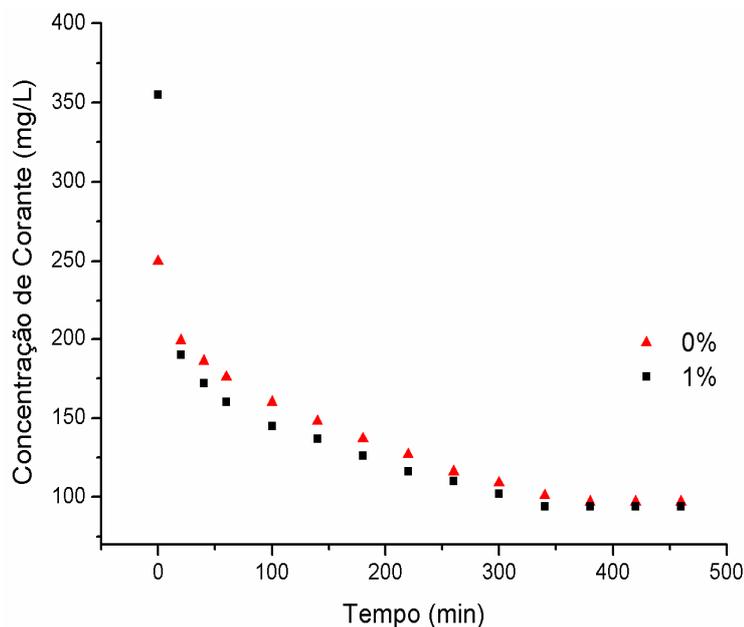
### 5.2.5 Influência da Adição de Sal

Para os ensaios cinéticos realizados na presença de sal, foi mantida a massa de 1,0 g de carvão em 20 mL de solução e concentração inicial de corante de 400 mg/L para os dois corantes em estudo. Diferentes quantidades de cloreto de sódio foram adicionadas à solução. As quantidades estudadas foram: 0, 3, 6 e 10% para o corante Preto 5, e 0 e 1% para o Laranja 16.

A influência deste composto químico na cinética de adsorção dos corantes Preto 5 e Laranja 16 é apresentada nas Figuras 37 e 38, respectivamente.



**Figura 37:** Cinética de adsorção do corante Preto Reativo 5 com influência da adição de Cloreto de Sódio.

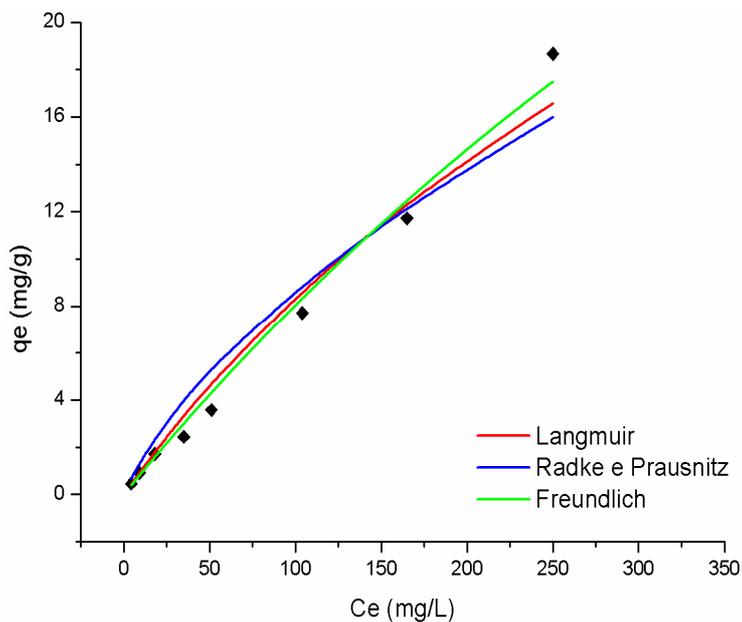


**Figura 38:** Cinética de adsorção do corante Laranja Reativo 16 com influência da adição de Cloreto de Sódio.

Observando os gráficos ilustrados nas Figuras 37 e 38, verifica-se que o tempo necessário para que as soluções com adição de cloreto de sódio atinjam o equilíbrio é de aproximadamente 340 minutos; no caso da solução isenta de cloreto de sódio, a adsorção é um pouco mais lenta, e o equilíbrio é atingido em 380 minutos, para ambos os corantes.

As isotermas construídas para as diferentes quantidades de cloreto de sódio para os corantes Preto 5 e Laranja 16 são apresentadas nas Figuras 39, 40, 41, 42, 43 e 44.

Os parâmetros das isotermas para os dois corantes com adição de sal são apresentados nas Tabelas 21, 22, 23, 24, 25 e 26.

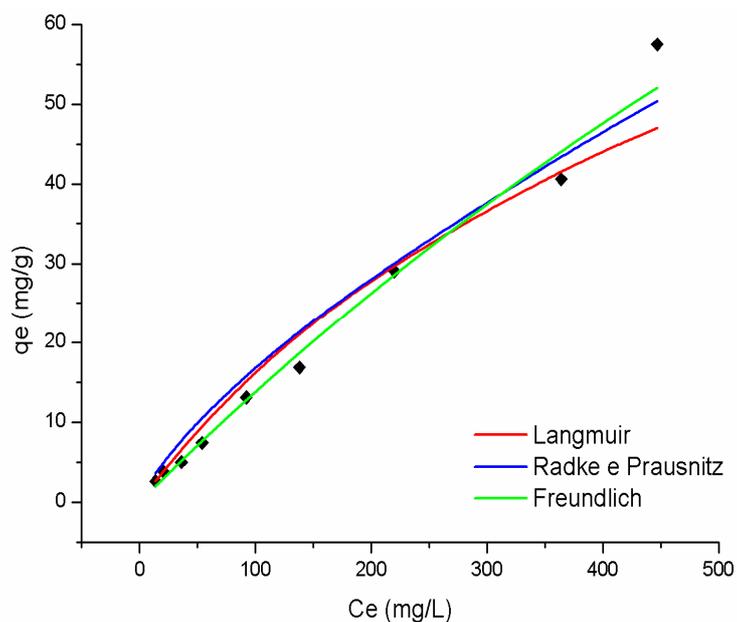


**Figura 39:** Isoterma de adsorção do corante Preto Reativo 5 para solução com 0% de sal.

**Tabela 21:** Parâmetros das Isotermas de Adsorção para solução com 0% de sal.

Tipo de Isoterma	Parâmetro 1	Parâmetro 2	Parâmetro 3	$R^2$
<b>Langmuir</b>	$q_m = 19$	$K_L = 0,006$	-	0,9963
<b>Freundlich</b>	$K_F = 0,120$	$n = 0,895$	-	0,9942
<b>Radke &amp; Prausnitz</b>	$q_0 = 0,568$	$K = 0,082$	$B = 0,185$	0,9479

\*  $R^2$ : coeficiente de correlação

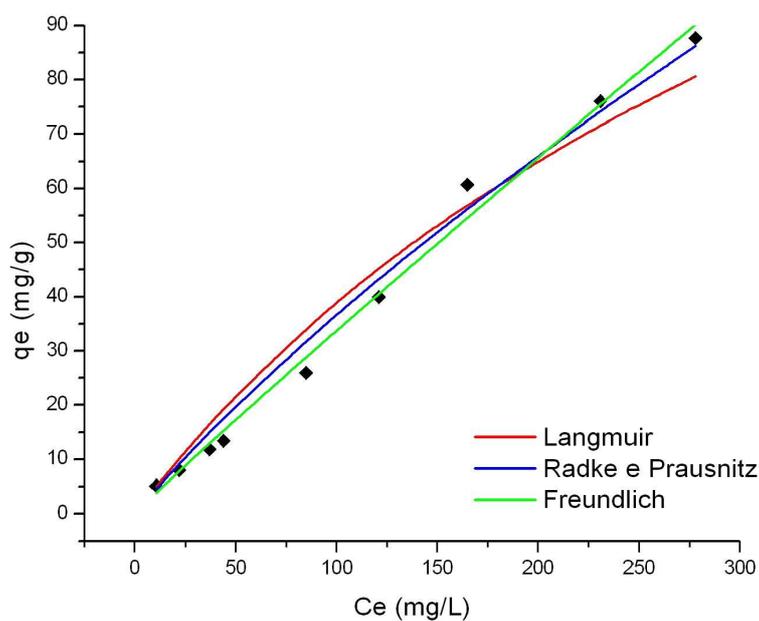


**Figura 40:** Isoterma de adsorção do corante Preto Reativo 5 para solução com 3% de sal.

**Tabela 22:** Parâmetros das Isotermas de Adsorção para solução com 3% de sal.

Tipo de Isoterma	Parâmetro 1	Parâmetro 2	Parâmetro 3	$R^2$
Langmuir	$q_m = 57,1$	$K_L = 0,003$	-	0,9815
Freundlich	$K_F = 0,245$	$n = 0,876$	-	0,9939
Radke & Prausnitz	$q_0 = 0,375$	$K = 0,353$	$b = 0,505$	0,9625

\*  $R^2$ : coeficiente de correlação

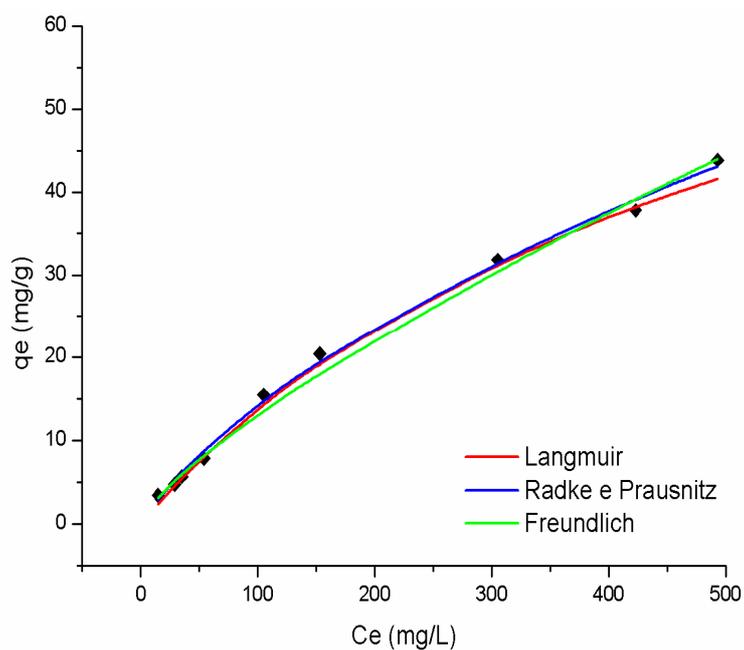


**Figura 41:** Isoterma de adsorção do corante Preto Reativo 5 para solução com 6% de sal.

**Tabela 23:** Parâmetros das Isotermas de Adsorção para solução com 6% de sal.

Tipo de Isoterma	Parâmetro 1	Parâmetro 2	Parâmetro 3	$R^2$
<b>Langmuir</b>	$q_m = 87,7$	$K_L = 0,006$	-	0,9582
<b>Freundlich</b>	$K_F = 0,487$	$n = 0,918$	-	0,9863
<b>Radke &amp; Prausnitz</b>	$q_0 = 0,665$	$K = 0,011$	$b = 0,455$	0,9872

\*  $R^2$ : coeficiente de correlação

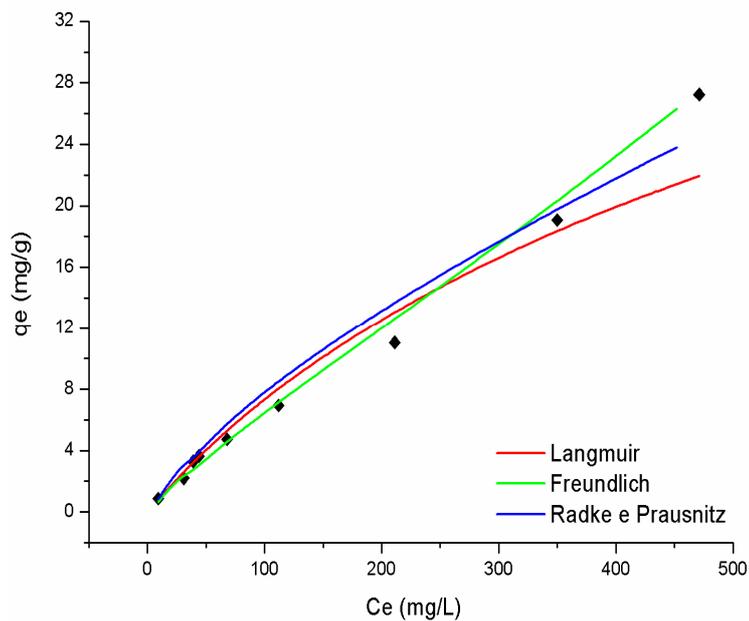


**Figura 42:** Isoterma de adsorção do corante Preto Reativo 5 para solução com 10% de sal.

**Tabela 24:** Parâmetros das Isotermas de Adsorção para solução com 10% de sal.

Tipo de Isoterma	Parâmetro 1	Parâmetro 2	Parâmetro 3	R <sup>2</sup>
<b>Langmuir</b>	$q_m = 43,7$	$K_L = 0,005$	-	0,9518
<b>Freundlich</b>	$K_F = 0,407$	$n = 0,759$	-	0,9930
<b>Radke &amp; Prausnitz</b>	$q_0 = 0,611$	$K = 0,038$	$b = 0,234$	0,9973

\* R<sup>2</sup>: coeficiente de correlação

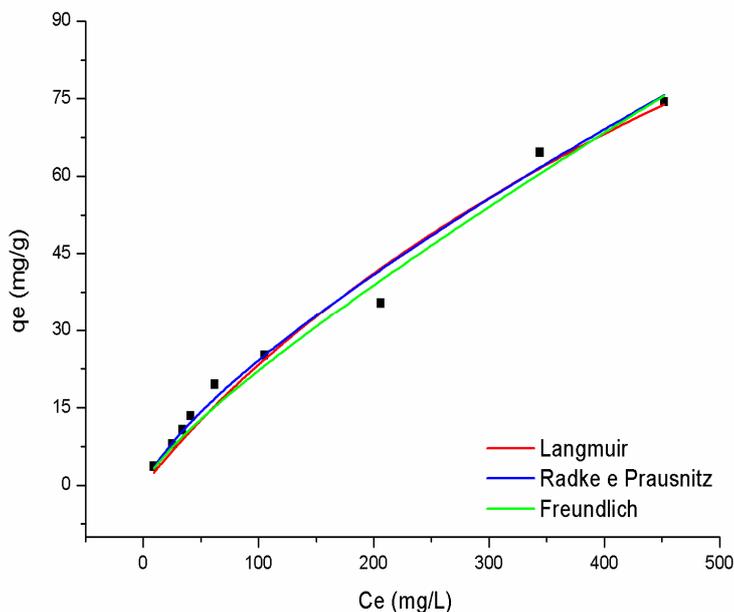


**Figura 43:** Isoterma de adsorção do corante Laranja Reativo 16 para solução com 0% de sal.

**Tabela 25:** Parâmetros das Isotermas de Adsorção para solução com 0% de sal.

Tipo de Isoterma	Parâmetro 1	Parâmetro 2	Parâmetro 3	R <sup>2</sup>
<b>Langmuir</b>	$q_m = 27,5$	$K_L = 0,003$	-	0,9918
<b>Freundlich</b>	$K_F = 0,130$	$n = 0,853$	-	0,9936
<b>Radke &amp; Prausnitz</b>	$q_0 = 0,809$	$K = 0,006$	$b = 0,093$	0,9672

\* R<sup>2</sup>: coeficiente de correlação



**Figura 44:** Isoterma de adsorção do corante Laranja Reativo 16 para solução com 1% de sal.

**Tabela 26:** Parâmetros das Isotermas de Adsorção para solução com 1% de sal.

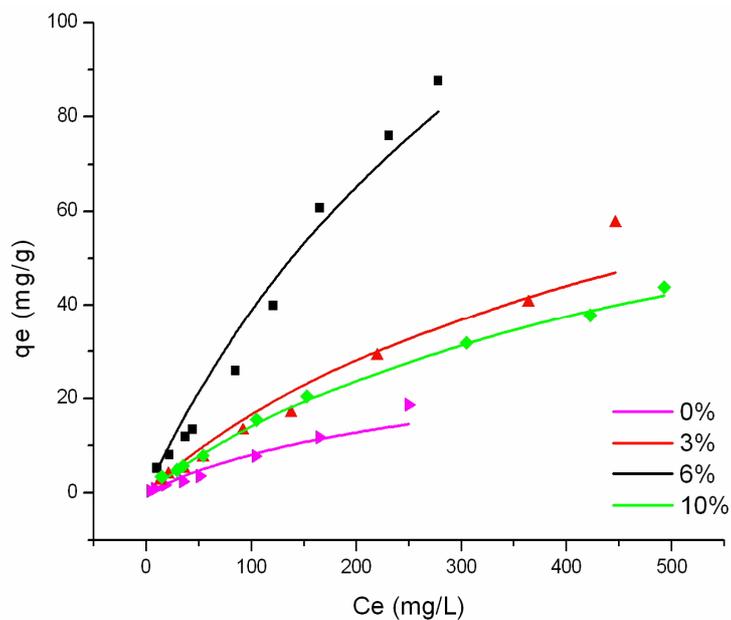
Tipo de Isoterma	Parâmetro 1	Parâmetro 2	Parâmetro 3	R <sup>2</sup>
<b>Langmuir</b>	$q_m = 74,1$	$K_L = 0,006$	-	0,9882
<b>Freundlich</b>	$K_F = 0,742$	$n = 0,756$	-	0,9912
<b>Radke &amp; Prausnitz</b>	$q_0 = 0,369$	$K = 0,301$	$b = 0,647$	0,9870

\* R<sup>2</sup>: coeficiente de correlação

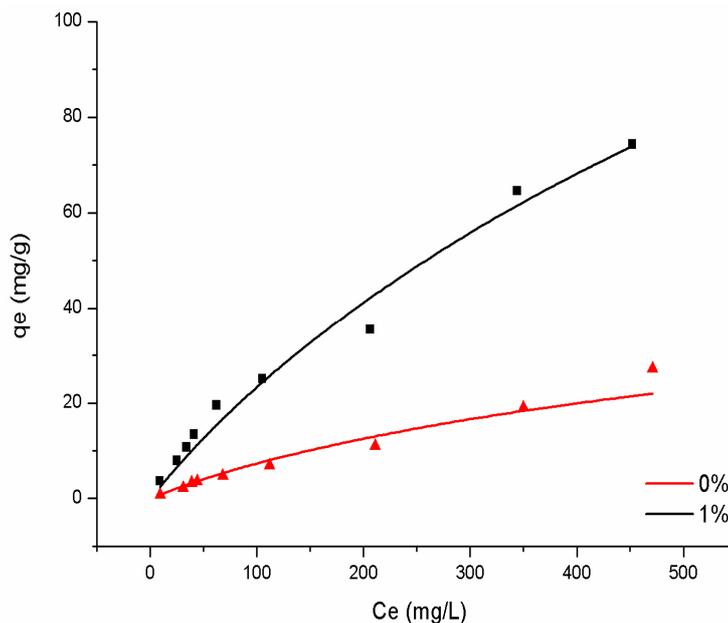
Analisando os parâmetros de Langmuir para o corante Preto 5 apresentados nas Tabelas 21, 22, 23 e 24, verifica-se que a capacidade máxima de adsorção cresce de 19 para 87,7 mg/g com o aumento da quantidade de cloreto de sódio de 0% para 6%. Porém decresce para 43,7 mg/g com o contínuo aumento da quantidade de cloreto de sódio para 10%. Em relação ao corante Laranja 16 verificou-se que a capacidade máxima de adsorção cresce continuamente de 27,5 para 74,1 mg/g com o aumento da quantidade de cloreto de sódio de 0% para 1%. Dessa forma, conclui-se que 6 e 1% de cloreto de sódio são as quantidades ótimas necessárias para melhorar o processo de remoção de cor para os corantes Preto 5 e Laranja 16, respectivamente.

Para todos os casos de adição de cloreto de sódio,  $R_L$  varia entre 0,283 e 0,976 ( $0 < R_L < 1$ ), e o coeficiente de Freundlich,  $n$ , varia entre 0,756 e 0,918 ( $0 < n < 1$ ).

As Figuras 45 e 46 apresentam as isotermas de Langmuir obtidas para as diferentes quantidades de cloreto de sódio estudadas.



**Figura 45:** Isotermas de Langmuir para diferentes quantidades de cloreto de sódio – Preto Reativo



**Figura 46:** Isotermas de Langmuir para diferentes quantidades de cloreto de sódio – Laranja Reativo 16.

Os resultados apresentados nas Figuras 45 e 46 confirmam a afirmação anterior de que 6 e 1% de cloreto de sódio são as quantidades ótimas necessárias para aumentar a eficiência do processo de adsorção, para os corantes Preto 5 e Laranja 16, respectivamente.

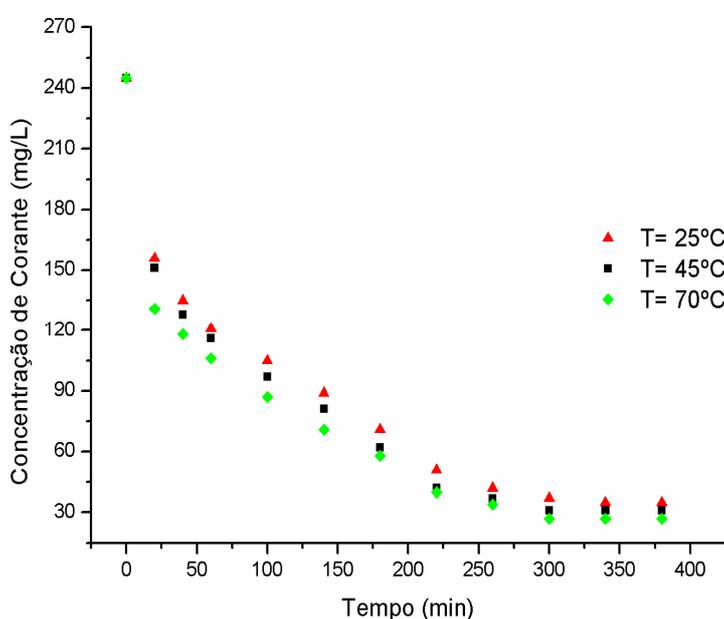
De acordo com Guelli U. Souza *et al.* (2007), a presença de sal promove a adsorção de forma positiva quando comparada com os experimentos na sua ausência. Pode-se sugerir que os cátions do sal neutralizam a carga negativa na superfície do carvão, possibilitando que mais moléculas adsorvam, ou que os cátions atuam diretamente nos íons adsorbatos negativos, mediante dois mecanismos:

- a) Os cátions do sal podem se ligar com o adsorbato negativo, reduzindo a repulsão iônica, aumentando assim a quantidade de moléculas adsorvidas na superfície;
- b) Pode ser que atuem como força protetora adjacente (devido às cargas positivas) entre as moléculas de adsorbato negativas.

Batizias e Sidiras (2007) estudaram a adsorção do corante azul de metileno na presença de sais ( $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{NaCl}$ ) e concluíram que a eficiência do processo de adsorção é realçada na presença dos mesmos, sendo a maior eficiência obtida utilizando-se cloreto de sódio.

### 5.2.6 Influência da Temperatura e da Adição de Cloreto de Sódio

Como foi visto no item 5.2.4, o aumento da temperatura favorece o processo de adsorção, mostrando um comportamento de natureza endotérmica. O efeito da temperatura aliado ao efeito da adição de cloreto de sódio (6% da massa da solução aquosa) pode atuar favoravelmente ao processo de adsorção. A influência da temperatura e da adição de cloreto de sódio na cinética de adsorção do corante Preto 5 é ilustrada na Figura 47.



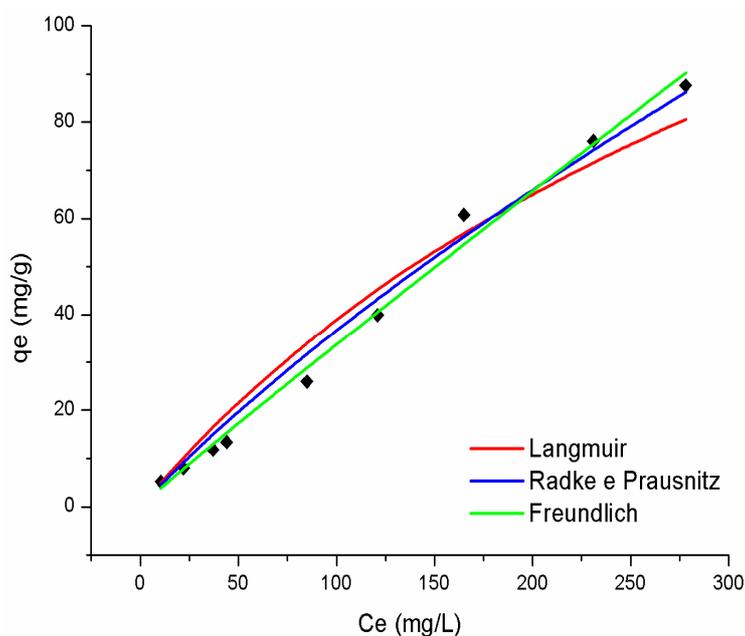
**Figura 47:** Cinética de adsorção do corante Preto Reativo 5 com influência da temperatura e adição de Cloreto de Sódio.

Avaliando-se os resultados apresentados na Figura 47, verifica-se que a temperatura aliada à presença de sal apresenta certa influência no tempo de equilíbrio de adsorção. Como este processo é favorecido em temperaturas mais elevadas, a velocidade de adsorção também aumenta com o aumento da temperatura.

O tempo de equilíbrio necessário para temperatura de 25°C é de 340 minutos. Para as temperaturas de 45 e 70°C o equilíbrio é atingido em 300 minutos.

Dessa forma, sabendo-se o tempo necessário para o que equilíbrio de adsorção seja atingido, é possível a construção das isotermas de adsorção. As isotermas foram obtidas de sistemas idênticos com diferentes temperaturas, 25, 45 e 70°C, e estão ilustradas nas

Figuras 48, 49 e 50, respectivamente. Os parâmetros das isotermas, para as temperaturas de 25, 45 e 70°C, são apresentados nas Tabelas 27, 28 e 29, respectivamente.

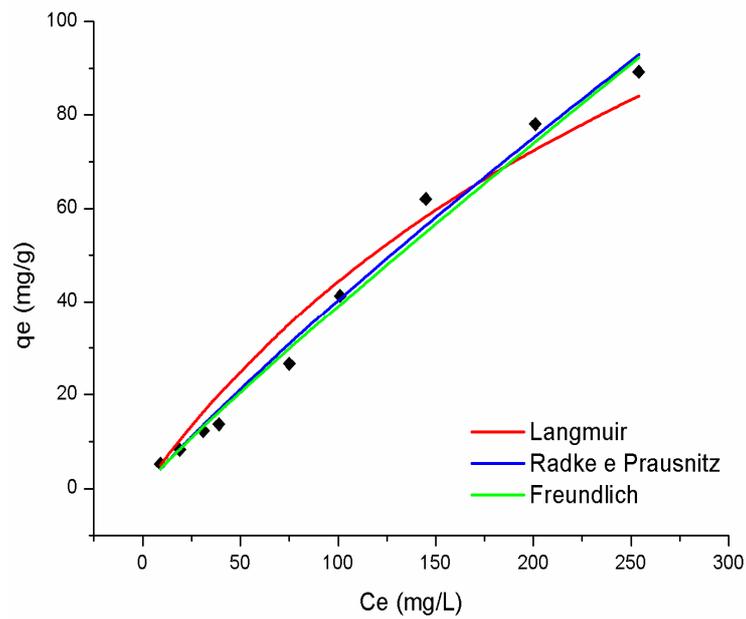


**Figura 48:** Isoterma de adsorção do corante Preto Reativo 5 a 25°C com 6% de Cloreto de Sódio.

**Tabela 27:** Parâmetros das Isotermas de Adsorção para solução a 25°C com 6% de Cloreto de Sódio.

Tipo de Isoterma	Parâmetro 1	Parâmetro 2	Parâmetro 3	R <sup>2</sup>
<b>Langmuir</b>	$q_m = 87,7$	$K_L = 0,006$	-	0,9582
<b>Freundlich</b>	$K_F = 0,487$	$n = 0,918$	-	0,9863
<b>Radke &amp; Prausnitz</b>	$q_0 = 0,665$	$K = 0,011$	$b = 0,455$	0,9872

\* R<sup>2</sup>: coeficiente de correlação

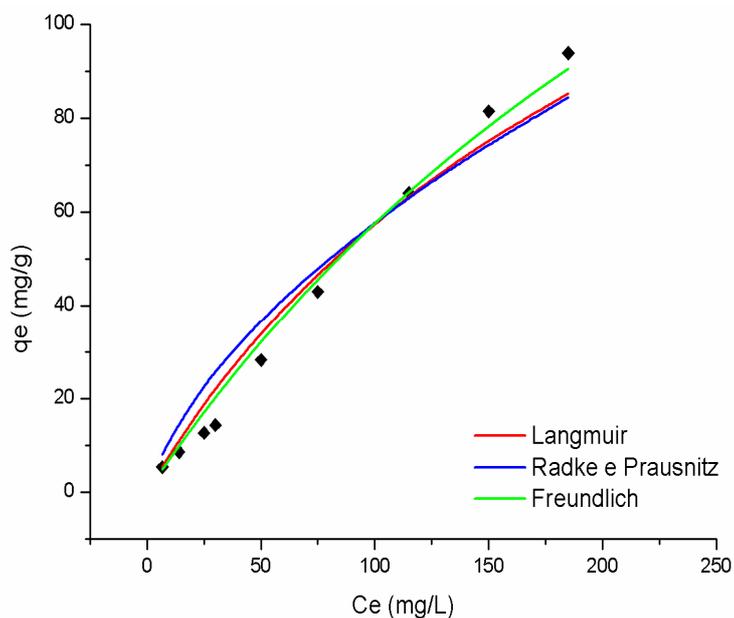


**Figura 49:** Isoterma de adsorção do corante Preto Reativo 5 a 45°C com 6% de Cloreto de Sódio.

**Tabela 28:** Parâmetros das Isotermas de Adsorção para solução a 45°C com 6% de Cloreto de Sódio.

Tipo de Isoterma	Parâmetro 1	Parâmetro 2	Parâmetro 3	$R^2$
<b>Langmuir</b>	$q_m = 89,3$	$K_L = 0,006$	-	0,9596
<b>Freundlich</b>	$K_F = 0,593$	$n = 0,908$	-	0,9863
<b>Radke &amp; Prausnitz</b>	$q_0 = 0,477$	$K = 0,025$	$b = 0,495$	0,9872

\*  $R^2$ : coeficiente de correlação



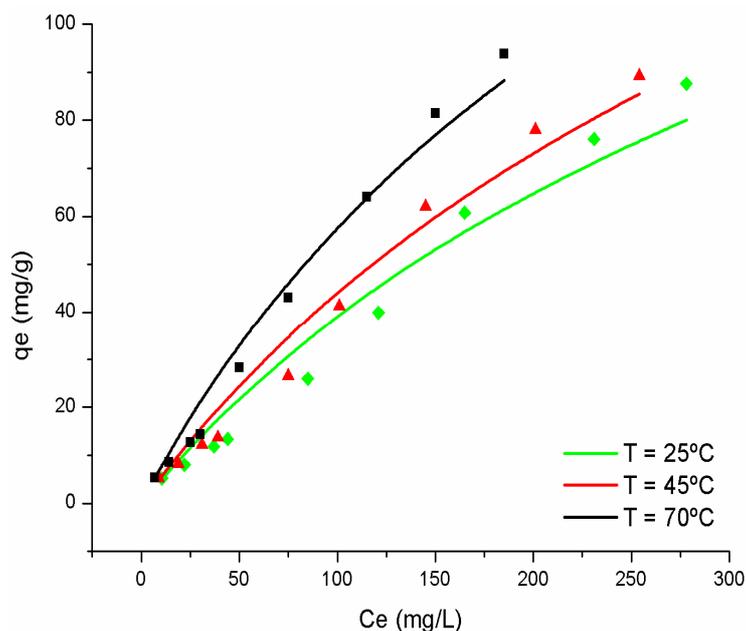
**Figura 50:** Isoterma de adsorção do corante Preto Reativo 5 a 70°C com 6% de Cloreto de Sódio.

**Tabela 29:** Parâmetros das Isotermas de Adsorção para solução a 70°C com 6% de Cloreto de Sódio.

Tipo de Isoterma	Parâmetro 1	Parâmetro 2	Parâmetro 3	R <sup>2</sup>
<b>Langmuir</b>	$q_m = 95$	$K_L = 0,008$	-	0,9600
<b>Freundlich</b>	$K_F = 0,776$	$n = 0,917$	-	0,9869
<b>Radke &amp; Prausnitz</b>	$q_0 = 0,319$	$K = 0,066$	$b = 0,702$	0,9964

\* R<sup>2</sup>: coeficiente de correlação

A Figura 51 apresenta as isotermas de Langmuir para os três valores de temperatura estudados.



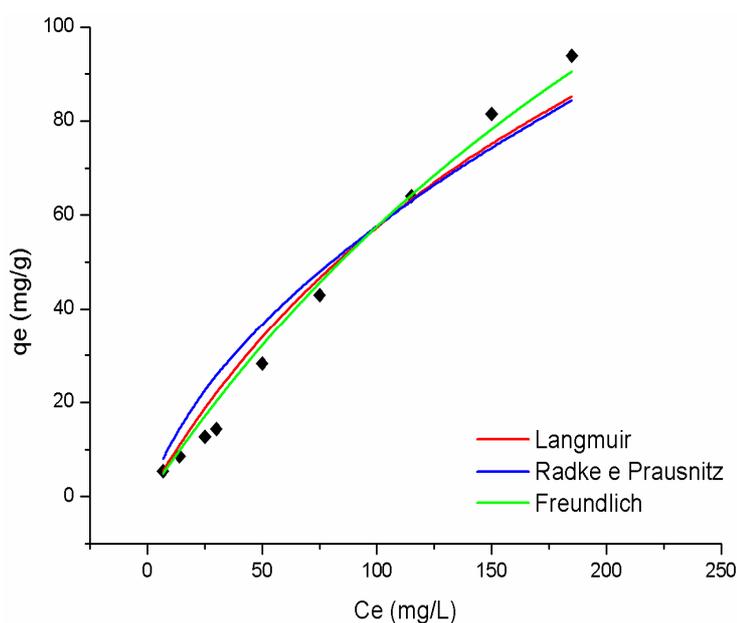
**Figura 51:** Isotermas de Langmuir para diferentes casos de temperaturas com a adição de cloreto de sódio.

Avaliando-se os parâmetros de Langmuir apresentados nas Tabelas 27, 28 e 29, verifica-se que a capacidade máxima de adsorção cresce continuamente com o aumento da temperatura, de 87,7 mg/g a 25°C, para 95 mg/g a 70°C. Isto se deve, provavelmente, a maior interação entre as moléculas do corante e o adsorvente, causada pela ação do sal (cloreto de sódio), em temperaturas elevadas. De acordo com Immich (2006), é possível que a presença do sal aumente o grau de ionização da superfície do adsorvente, aumentando o número de sítios ativos. Como o aumento da temperatura gera um maior grau de agitação entre as moléculas, um maior número de moléculas de corante pode se deslocar até estes sítios ativos, favorecendo o processo de adsorção.

Os resultados obtidos, utilizando-se as condições mais adequadas com o corante Preto Reativo 5 são apresentados nas Tabelas 30 e 31, e ilustrados na Figura 52.

**Tabela 30:** Condições mais adequadas para remoção do corante Preto 5.

Parâmetros	Melhor Condição
Agitação/Repouso	Agitação
Granulometria	18-30 mesh
pH	3
Temperatura	70°C
Cloreto de Sódio	6%

**Figura 52:** Isotermas de Adsorção para o corante Preto Reativo 5 – melhores condições.**Tabela 31:** Parâmetros das Isotermas de Adsorção para o corante Preto Reativo 5 – melhores condições.

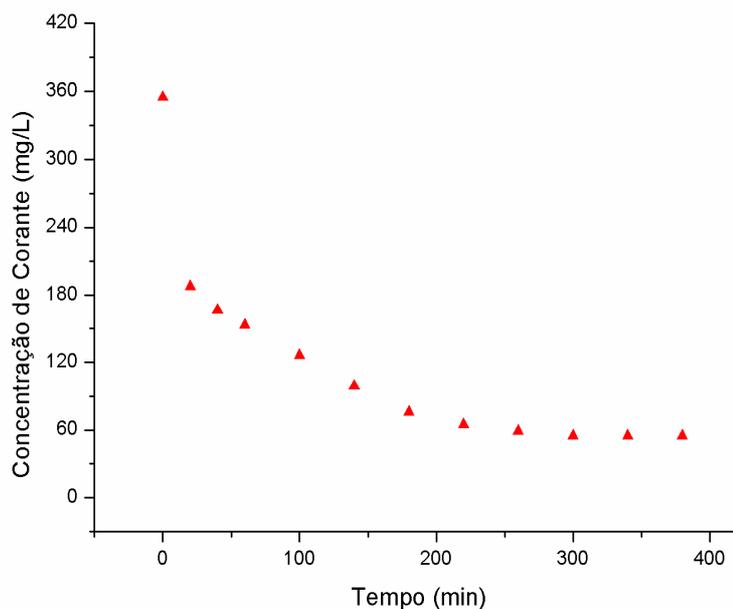
Tipo de Isoterma	Parâmetro 1	Parâmetro 2	Parâmetro 3	R <sup>2</sup>
Langmuir	$q_m = 95$	$K_L = 0,008$	-	0,9600
Freundlich	$K_F = 0,776$	$n = 0,917$	-	0,9869
Radke & Prausnitz	$q_0 = 0,702$	$K = 0,066$	$b = 0,319$	0,9964

\* R<sup>2</sup>: coeficiente de correlação

Nas melhores condições de operação, verificou-se uma remoção de 90% para o corante preto Reativo 5 da solução aquosa.

As melhores condições apresentadas na Tabela 31, obtidas para o corante Preto 5, também foram utilizadas com o corante Laranja 16; com exceção da massa de cloreto de sódio que foi de 1%, conforme determinado no item 5.2.5.

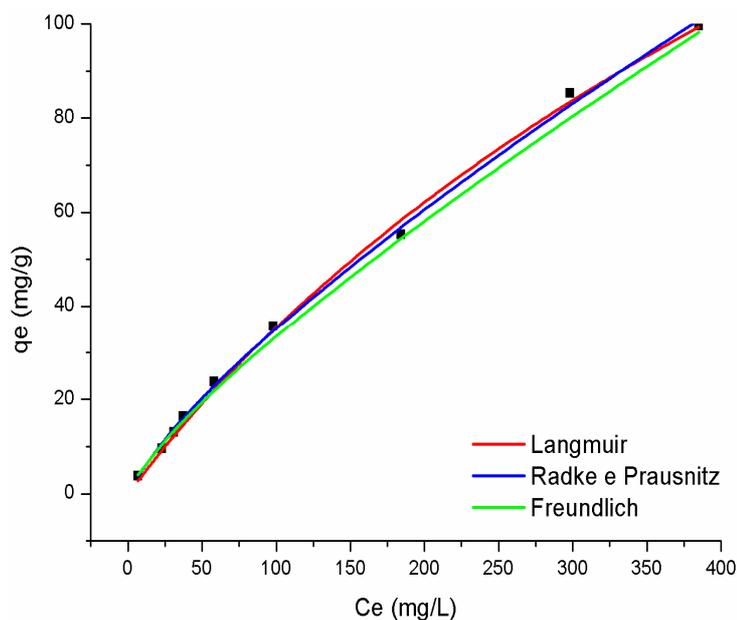
A cinética de adsorção para a remoção do corante Laranja 16 de uma solução aquosa é ilustrada na Figura 53.



**Figura 53:** Curva da cinética de adsorção para o corante Laranja Reativo 16.

Analisando-se os resultados apresentados na Figura 53, observa-se que o tempo necessário para a adsorção do corante atingir o equilíbrio é de aproximadamente 300 minutos.

Considerando este tempo de equilíbrio, foram realizados experimentos com diferentes concentrações de corante, mantendo-se constante a massa de adsorvente. As isotermas de adsorção obtidas para este corante são ilustradas na Figura 54 e os parâmetros de adsorção são mostrados na Tabela 32.



**Figura 54:** Isoterma de Adsorção para o corante Laranja Reativo 16 – melhores condições.

**Tabela 32:** Parâmetros das Isotermas de Adsorção para o corante Laranja Reativo 16.

Tipo de Isoterma	Parâmetro 1	Parâmetro 2	Parâmetro 3	R <sup>2</sup>
<b>Langmuir</b>	$q_m = 99,7$	$K_L = 0,006$	-	0,9908
<b>Freundlich</b>	$K_F = 0,801$	$n = 0,818$	-	0,9977
<b>Radke &amp; Prausnitz</b>	$q_0 = 0,950$	$K = 0,359$	$b = 0,334$	0,9985

\* R<sup>2</sup>: coeficiente de correlação

Avaliando-se os parâmetros de Langmuir apresentados na Tabela 32, observa-se que a capacidade máxima de adsorção do carvão ativado foi de 99,5 mg/g, para o corante Laranja 16. Isto mostra que o tratamento combinado, coagulação-floculação-sedimentação e adsorção, também pode ser utilizado para remoção de outras cores de corantes. A remoção deste corante foi de 84%.

### 5.3 Ensaios de Regeneração do Carvão Ativado

A possibilidade de reutilização do carvão, após regeneração, é extremamente importante, pois além de se tratar de um material de alto custo, diminui o problema de geração de resíduos.

Das diferentes formas de regeneração, foram estudadas duas alternativas de tratamento:

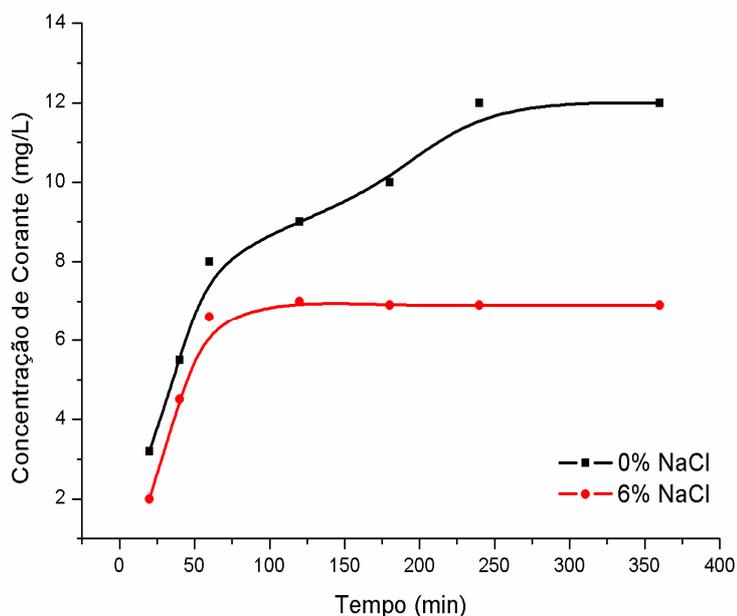
a) Dessorção: permite a recuperação do adsorvente e do adsorbato.

b) Reativação por tratamento térmico e químico: se tratando de compostos poluentes, é interessante do ponto de vista tecnológico, uma vez que os compostos adsorvidos são completamente degradados, produzindo  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  e íons inorgânicos.

#### 5.3.1 Dessorção do corante Reativo Preto 5

Os ensaios de dessorção foram realizados de acordo com o procedimento descrito no item 4.3.6.4 deste trabalho.

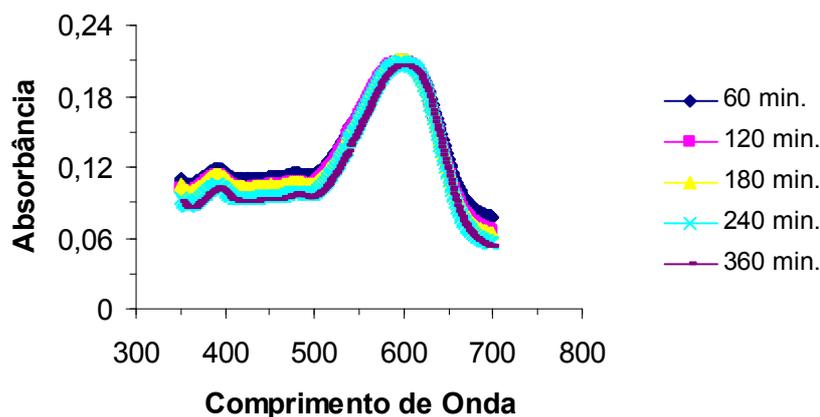
A curva cinética de dessorção é ilustrada na Figura 55.



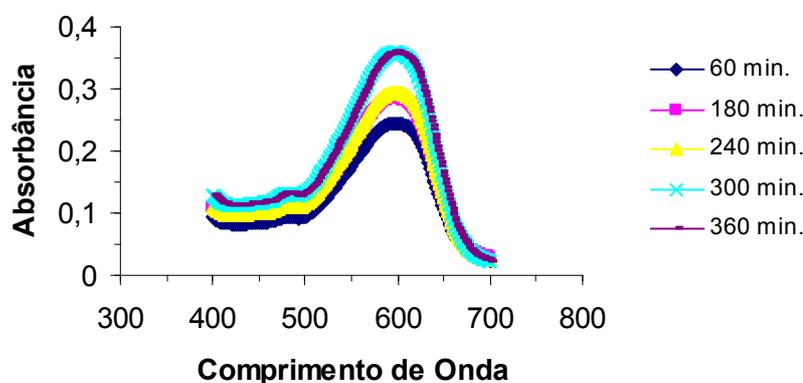
**Figura 55:** Cinética de dessorção para o corante Preto Reativo 5.

A partir dos dados de dessorção apresentados na Figura 55, pode-se conhecer a quantidade de corante dessorvido em uma solução aquosa.

As Figuras 56 e 57 ilustram os gráficos de dessorção (comprimento de onda x absorvância), para as soluções com e sem sal, respectivamente.



**Figura 56:** Dessorção da solução corante Preto 5 com 6% de sal



**Figura 57:** Dessorção da solução corante Preto 5 com 0% de sal

Analisando-se as Figuras 56 e 57, pode-se observar que a dessorção do adsorvente saturado com solução corante na presença de cloreto de sódio foi menor em relação ao adsorvente saturado em solução sem cloreto de sódio. O tempo de equilíbrio para a máxima

dessorção do corante na presença de NaCl foi de 60 minutos (1 hora) e sem NaCl foi de 300 minutos (5 horas); após este tempo ocorreu uma estabilização no processo de dessorção.

Nas condições estudadas, a dessorção do corante foi de 1 e 5,7%, para o adsorvente saturado em solução corante com e sem cloreto de sódio, respectivamente. Estes dados comprovam que as forças de interação entre as moléculas de corante e o adsorvente, na presença do sal, são mais fortes do que na ausência de sal, diminuindo a porcentagem de remoção de corante do adsorvente.

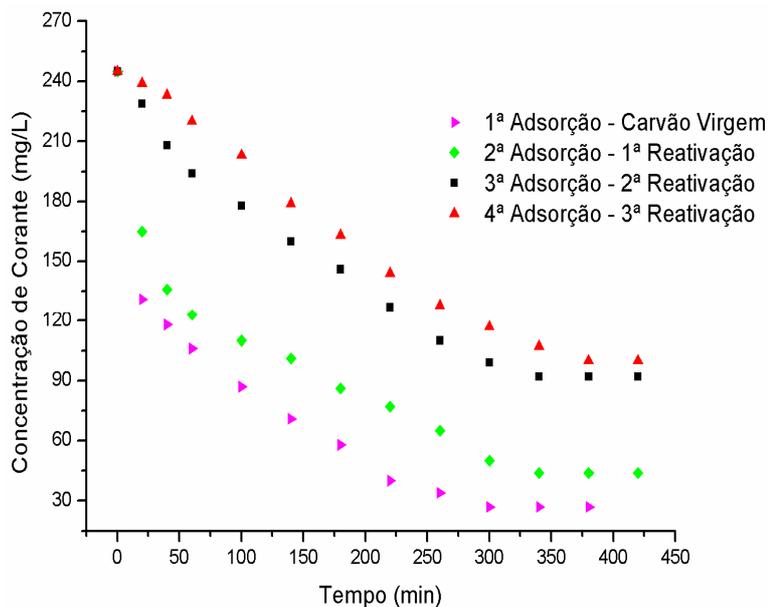
### **5.3.2 Eficiência de Adsorção com o Carvão Reativado**

Os ensaios em batelada foram conduzidos com o objetivo de se verificar a influência da regeneração no processo de adsorção, com vistas à sua reutilização.

Para todos os ensaios foram utilizadas as melhores condições obtidas, conforme descrito no item 5.2.6 com o corante Preto 5.

Os experimentos cinéticos foram realizados com massa fixa de 1,0 g de carvão em 20 mL de solução e concentração inicial de corante de 400 mg/L para a etapa de coagulação, chegando com uma concentração de 245 mg/L para o processo de adsorção.

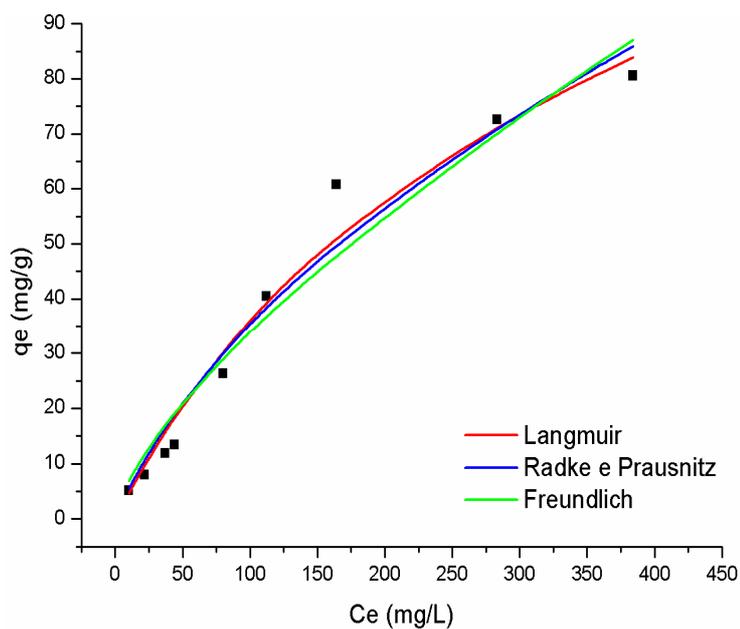
Através dos experimentos de reativação foi possível a reutilização do adsorvente por mais três vezes consecutivas, além da primeira adsorção com o carvão virgem. O efeito da reativação no equilíbrio cinético de adsorção é ilustrado na Figura 58.



**Figura 58:** Cinética de adsorção do corante Preto Reativo 5 – carvão reativado.

Observando os resultados ilustrados na Figura 58, verifica-se que o tempo necessário para que as soluções com adsorvente reativado atinjam o equilíbrio é de aproximadamente 340 minutos; no caso da solução com o carvão virgem, a adsorção é um pouco mais rápida, e o equilíbrio é atingido em 300 minutos.

Com o tempo de equilíbrio definido nos ensaios cinéticos, foram construídas as isotermas de adsorção para cada experimento de reativação, que estão apresentadas nas Figuras 59, 60 e 61 e os parâmetros de adsorção são mostrados nas Tabelas 33, 34 e 35.

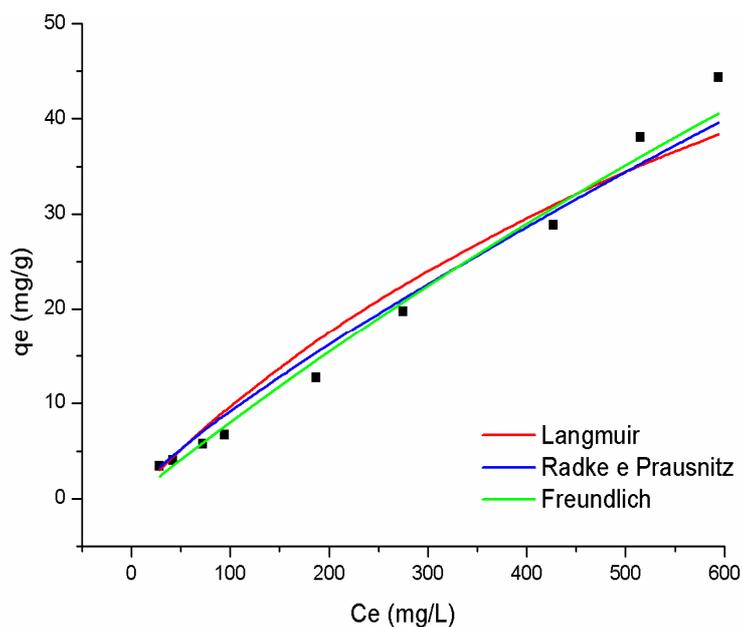


**Figura 59:** Isoterma de Adsorção do corante Preto Reativo 5 – primeira reativação.

**Tabela 33:** Parâmetros das Isotermas de Adsorção para primeira reativação.

Tipo de Isoterma	Parâmetro 1	Parâmetro 2	Parâmetro 3	$R^2$
Langmuir	$q_m = 80$	$K_L = 0,006$	-	0,9535
Freundlich	$K_F = 0,661$	$n = 0,836$	-	0,9771
Radke & Prausnitz	$q_0 = 0,627$	$K = 0,044$	$b = 0,637$	0,9676

\*  $R^2$ : coeficiente de correlação

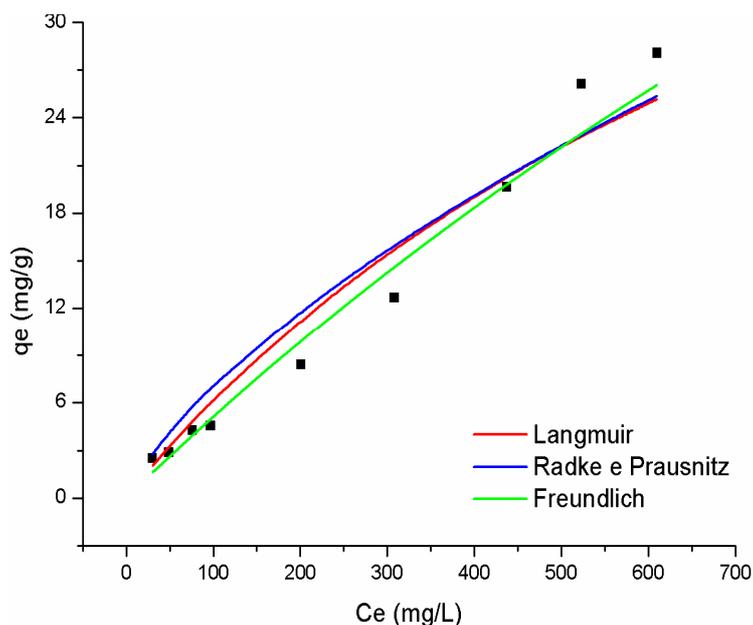


**Figura 60:** Isoterma de Adsorção do corante Preto Reativo 5 – segunda reativação.

**Tabela 34:** Parâmetros das Isotermas de Adsorção para segunda reativação.

Tipo de Isoterma	Parâmetro 1	Parâmetro 2	Parâmetro 3	R <sup>2</sup>
<b>Langmuir</b>	$q_m = 44,4$	$K_L = 0,003$	-	0,9468
<b>Freundlich</b>	$K_F = 0,155$	$n = 0,867$	-	0,9846
<b>Radke &amp; Prausnitz</b>	$q_0 = 0,640$	$K = 2,273$	$b = 0,208$	0,9752

\* R<sup>2</sup>: coeficiente de correlação



**Figura 61:** Isoterma de Adsorção do corante Preto Reativo 5 – terceira reativação.

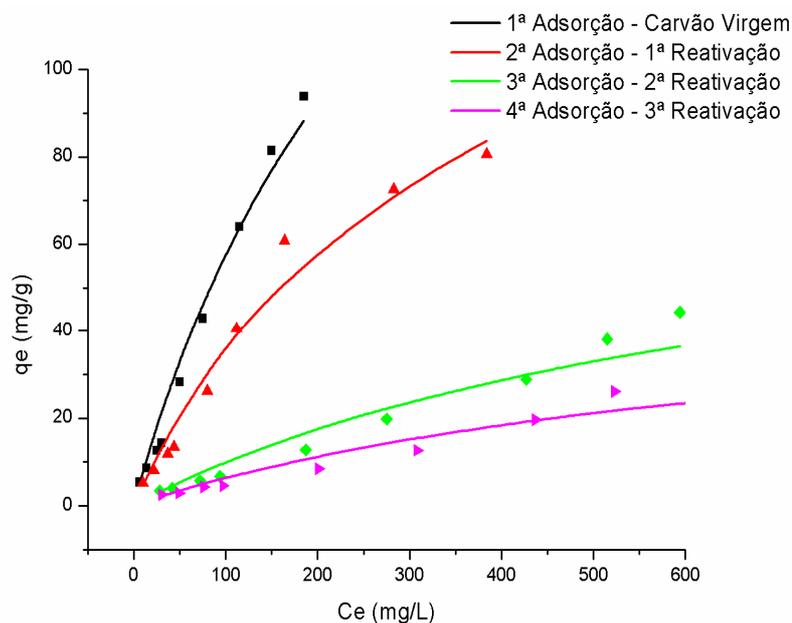
**Tabela 35:** Parâmetros das Isotermas de Adsorção para terceira reativação.

Tipo de Isoterma	Parâmetro 1	Parâmetro 2	Parâmetro 3	$R^2$
<b>Langmuir</b>	$q_m = 28$	$K_L = 0,003$	-	0,9328
<b>Freundlich</b>	$K_F = 0,111$	$n = 0,848$	-	0,9784
<b>Radke &amp; Prausnitz</b>	$q_0 = 0,495$	$K = 0,098$	$b = 0,140$	0,9378

\*  $R^2$ : coeficiente de correlação

Para os três casos de reativação,  $R_L$  varia entre 0,292 e 0,940 ( $0 < R_L < 1$ ), e o coeficiente de Freundlich,  $n$ , varia entre 0,836 e 0,867, cumprindo a condição de adsorção favorável ( $0 < n < 1$ ).

De acordo com os resultados apresentados nas Figuras 59, 60 e 61, observa-se o comportamento um pouco mais favorável do modelo de Freundlich com relação aos dados experimentais, comparativamente aos outros dois modelos utilizados, Langmuir e Radke & Prausnitz. A Figura 62 apresenta as isotermas de Langmuir obtidas para os casos de adsorção com o carvão virgem e suas respectivas reativações.



**Figura 62:** Isotermas de Langmuir para os casos de adsorção com o carvão virgem e reativações.

Avaliando-se os parâmetros de Langmuir apresentados nas Tabelas 31, 33, 34 e 35, bem como a Figura 62, observa-se que, a capacidade máxima de adsorção,  $q_m$ , é de 95, 80, 44,4 e 28 mg/g para o carvão virgem, o carvão da primeira, segunda e terceira reativação, respectivamente. Observa-se que, após a regeneração, a capacidade de adsorção do carvão vai diminuindo devido a prováveis alterações na estrutura do adsorvente, diminuindo a eficiência no processo de adsorção, já que a reativação química se caracteriza por envolver mudanças de parâmetros físico-químicos, como área, textura e dimensão dos poros do carvão, de modo que os efeitos favoreçam a liberação do material adsorvido.

## 5.4 Ensaios de Toxicidade

### 5.4.1 Avaliação da Toxicidade Aguda com *Artemia salina*

A avaliação da toxicidade do corante foi realizada para as seguintes soluções:

- 1- Solução inicial (efluente não tratado);
- 2- Solução após o pré-tratamento de coagulação-floculação-sedimentação;

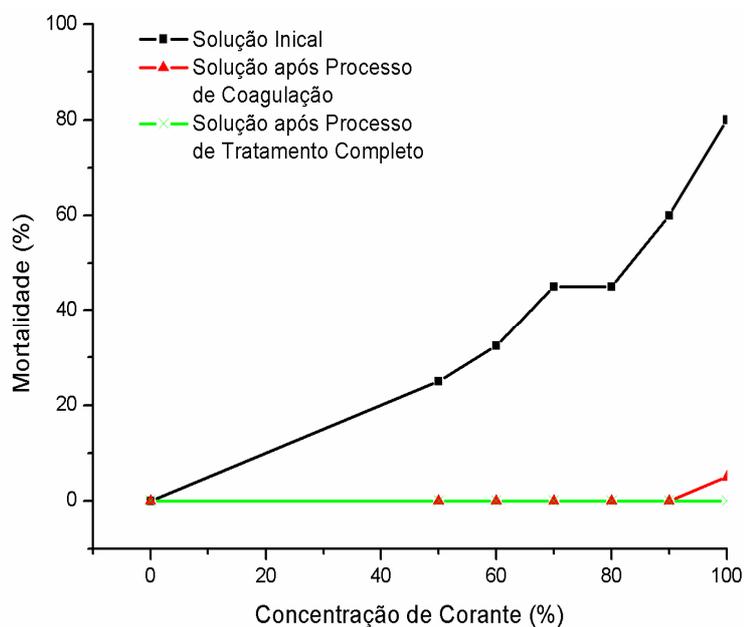
3- Solução após o processo completo de tratamento (coagulação seguida de adsorção).

Os resultados são expressos através da mortalidade da *Artemia salina*, como apresentado na Tabela 36 e na Figura 63. Os testes foram realizados de acordo com o procedimento descrito no item 4.3.7.1, no Capítulo 4.

**Tabela 36:** Toxicidade do corante Reativo Preto 5 com *Artemia salina*, após 24 horas de incubação.

Concentração do corante (%)	Mortalidade (%) na solução inicial	Mortalidade (%) na solução após o pré-tratamento com coagulação	Mortalidade (%) na solução após o processo completo de tratamento
Controle (solução salina)	0	0	0
100*	80	5	0
90	60	0	0
80	45	0	0
70	45	0	0
60	32,5	0	0
50	25	0	0

\* A solução concentrada 100% é referente a uma concentração de 100 mg/L



**Figura 63:** Toxicidade com *Artemia salina* do corante Preto Reativo 5.

Os efeitos agudos apontados pelos testes de toxicidade são avaliados de acordo com a concentração letal ( $CL_{50}$ ), ou seja, a concentração do agente tóxico, presente no ambiente aquático, que causa 50% de letalidade.

A concentração letal,  $CL_{50}$ , encontrada para o corante Preto 5, para a solução inicial é de 83,3%. Isto significa que valores de concentração maiores que 83,3 mg/L são considerados tóxicos para o ambiente aquático. O valor de  $CL_{50}$  foi encontrado através de uma interpolação dos resultados experimentais apresentados na Tabela 36.

Para as soluções de corante após o pré-tratamento, coagulação-floculação-sedimentação, e após o processo completo de tratamento, não foi verificada toxicidade do efluente, indicando que não há formação de subprodutos tóxicos nocivos sobre o organismo teste no efluente em estudo. Logo, conclui-se que o processo completo de tratamento além de remover maior quantidade de cor, diminui a toxicidade do efluente gerado no processo final.

#### 5.4.2 Avaliação da Toxicidade Aguda com *Daphnia magna*

Os resultados obtidos dos testes de toxicidade utilizando o microcrustáceo *Daphnia magna* são apresentados na Tabela 37.

**Tabela 37:** Toxicidade aguda com *Daphnia magna* após 48 horas de exposição.

Amostra	FD*	FD (limite máximo, Portaria 017/02; FATMA, 2002)
1. Solução corante não tratada	256	2
2. Solução corante após o pré-tratamento com coagulação/floculação	16	2
3. Solução após o processo completo de tratamento (coagulação seguida de adsorção)	1	2

\* Fator de diluição sem efeito

A análise da amostra do efluente não tratado apresentou toxicidade aguda acima do limite máximo permitido (LMP) para efluentes da indústria têxtil, indicando que há uma

grande necessidade em seu tratamento para que possam ser descartados em corpos hídricos de acordo com a legislação vigente.

Como pode ser visto na Tabela 37, a toxicidade da solução corante, após o processo com o pré-tratamento coagulação/floculação, diminuiu consideravelmente. Isso leva a concluir que o corante em estudo (preto reativo 5) exerce um efeito nocivo sobre o organismo teste utilizado. Após o processo completo de tratamento não foi verificada toxicidade do efluente, indicando que além da completa remoção de cor os produtos químicos utilizados durante a etapa de pré-tratamento (coagulante e alcalinizante) não causam toxicidade do efluente gerado no final do processo.

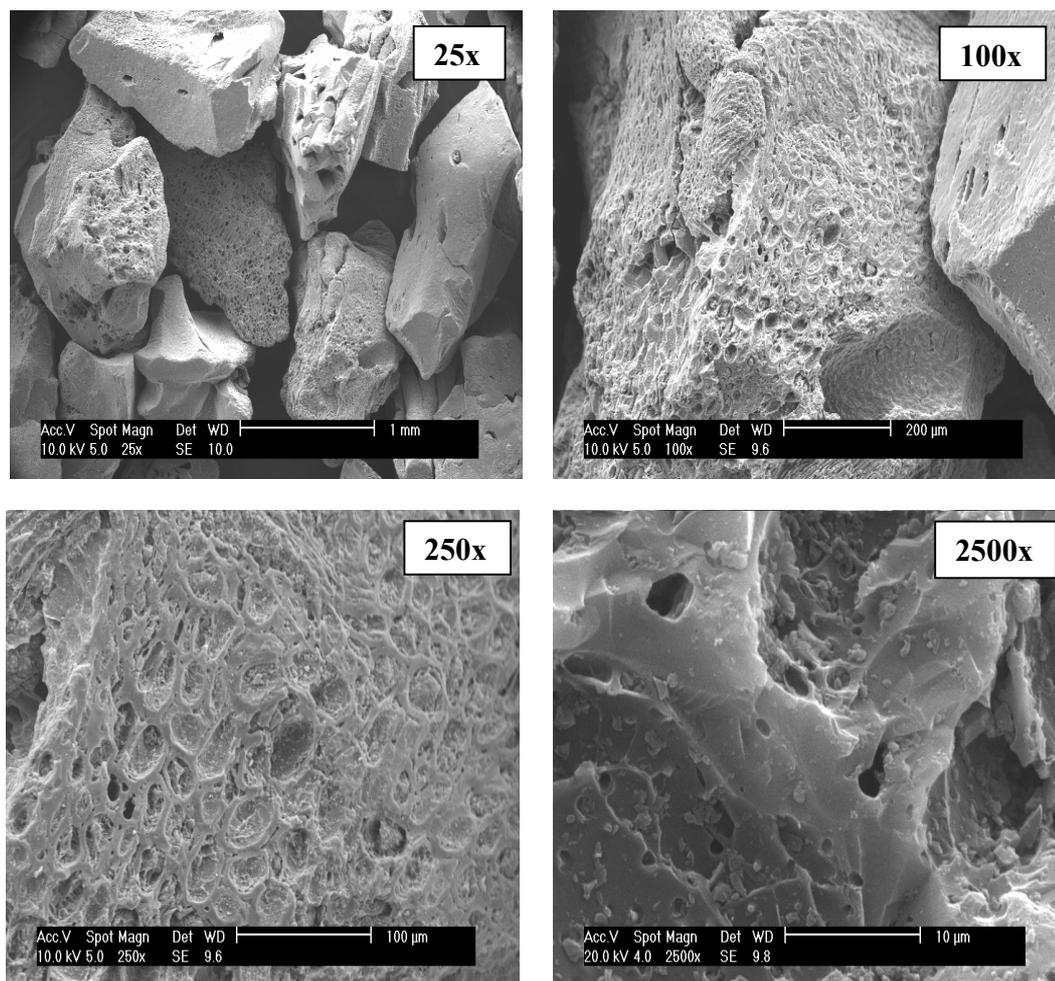
## **5.5 Caracterização do Adsorvente**

As análises de imagem e composição química do adsorvente foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura (MEV), no laboratório LABMAT do Departamento de Engenharia Mecânica do Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina.

Realizou-se também a caracterização textural do carvão ativado através de adsorção de N<sub>2</sub> (nitrogênio) à temperatura do nitrogênio líquido em um instrumento automático de fisissorção, Quantachrome Autosorb-1C.

### **5.5.1 Caracterização do Adsorvente antes do Processo de Tratamento**

A Figura 64 mostra a microscopia de varredura eletrônica do carvão ativo antes do processo de tratamento, em ampliações de 25, 100, 250 e 2500 vezes.



**Figura 64:** Análises de imagem do carvão ativado utilizando MEV.

As análises de imagem, mais claramente na ampliação de 250 vezes, mostra uma estrutura homogênea e regular do carvão ativado. Na análise química do adsorvente puro, ou isento de corante, pode-se encontrar compostos como: carbono, oxigênio e silício, como mostrado na Figura 65 e na Tabela 38. A presença do elemento ouro (Au) é devido a sua utilização no recobrimento da placa contendo as amostras de carvão ativado, para a realização dos ensaios de determinação de análises de imagem e composição química, utilizados no equipamento de microscopia eletrônica de varredura.

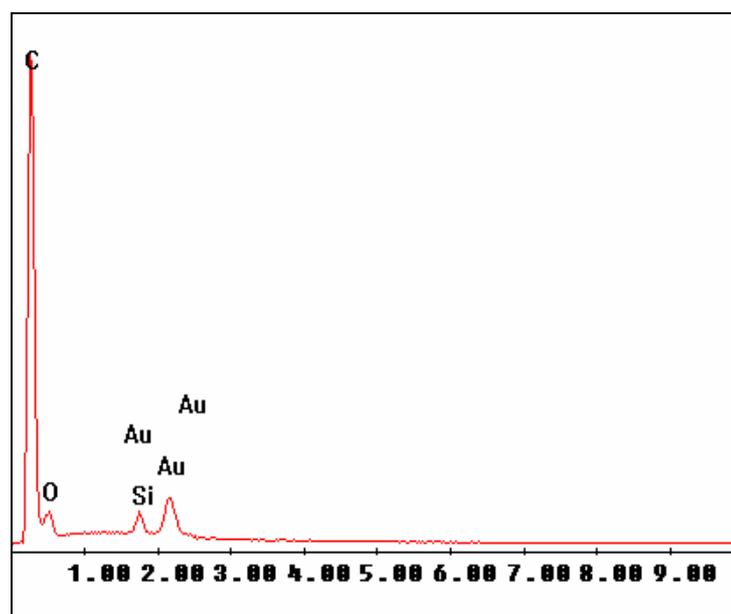


Figura 65: Análise química do carvão ativado utilizando MEV.

Tabela 38: Quantificação da análise química do carvão ativado utilizando MEV.

Elemento	% de Massa	% de Átomos
Carbono	82,06	87,74
Oxigênio	11,74	9,43
Silício	6,19	2,83

Os resultados obtidos com a caracterização textural do carvão indicam um valor de área superficial de 754.4 m<sup>2</sup>/g, conforme o método descrito por Brunauer-Emmett-Teller, BET, (BRUNAUER, EMMETT, TELLER; 1938). O método é baseado na determinação do volume de N<sub>2</sub> adsorvido a diversas pressões na temperatura do N<sub>2</sub> líquido, que através de equações permitem determinar o volume de N<sub>2</sub> necessário para formar uma camada monomolecular sobre o material adsorvido, obtendo-se a área superficial do material do adsorvente em estudo.

### 5.5.2 Caracterização do Adsorvente após o Processo de Tratamento

Após o processo de tratamento coagulação-floculação-sedimentação seguido de adsorção com o corante Preto 5, realizou-se novamente a análise química do adsorvente,

onde foram encontrados os seguintes compostos: carbono, oxigênio, silício, sódio e cloro, como pode ser visto na Figura 66 e na Tabela 39.

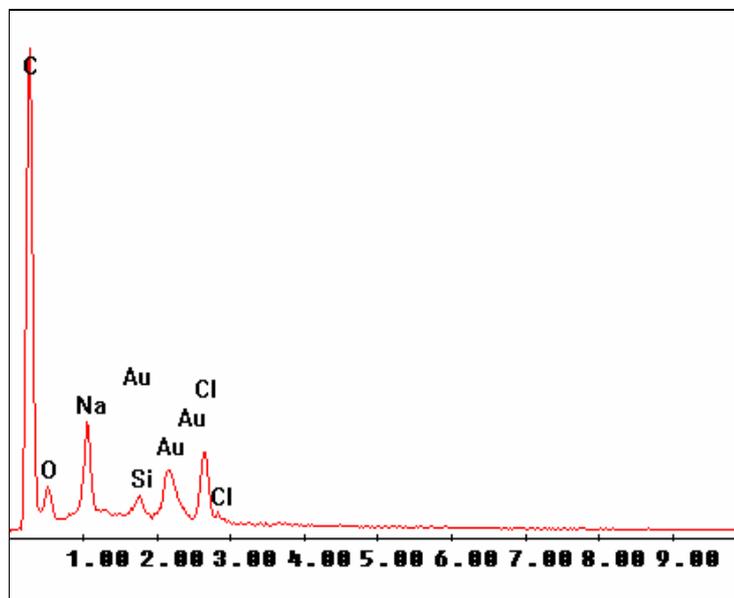


Figura 66: Análise química do carvão ativado - saturado.

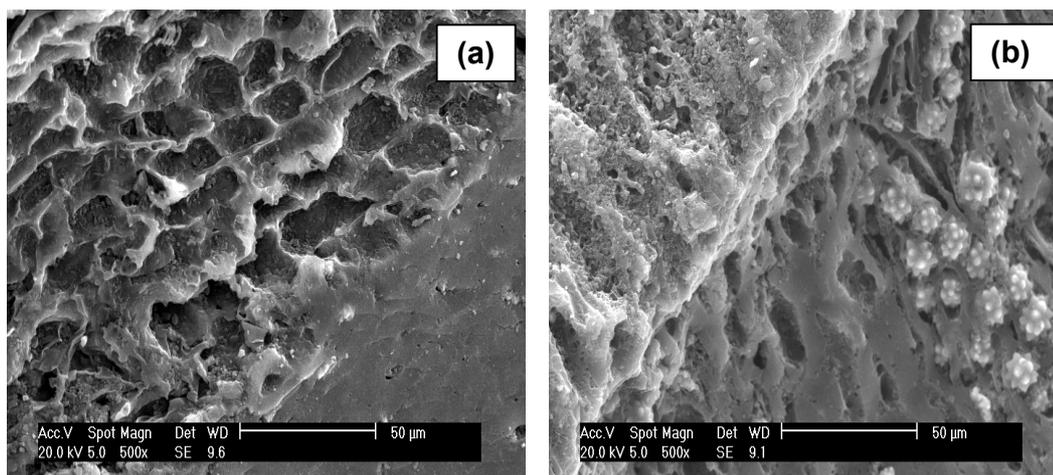
Tabela 39: Quantificação da análise química do carvão ativado após processo de tratamento.

Elemento	% de Massa	% de Átomos
<b>Carbono</b>	67,61	80,6
<b>Oxigênio</b>	8,47	7,58
<b>Silício</b>	2,27	1,16
<b>Sódio</b>	8,73	5,44
<b>Cloro</b>	12,92	5,22

A presença dos elementos sódio e cloro se explica pela alta concentração de sal (NaCl) utilizada na preparação do efluente sintético (60 g/L), além da presença do cloro na composição do coagulante químico utilizado ( $AlCl_3$ ), e do sódio na estrutura química do corante e do alcalinizante ( $Na_2CO_3$ ). A ausência do alumínio deve-se provavelmente a uma boa precipitação do elemento ( $Al(OH)_3$ ) durante a etapa de floculação.

### 5.5.3 Caracterização Adsorvente após a Reativação

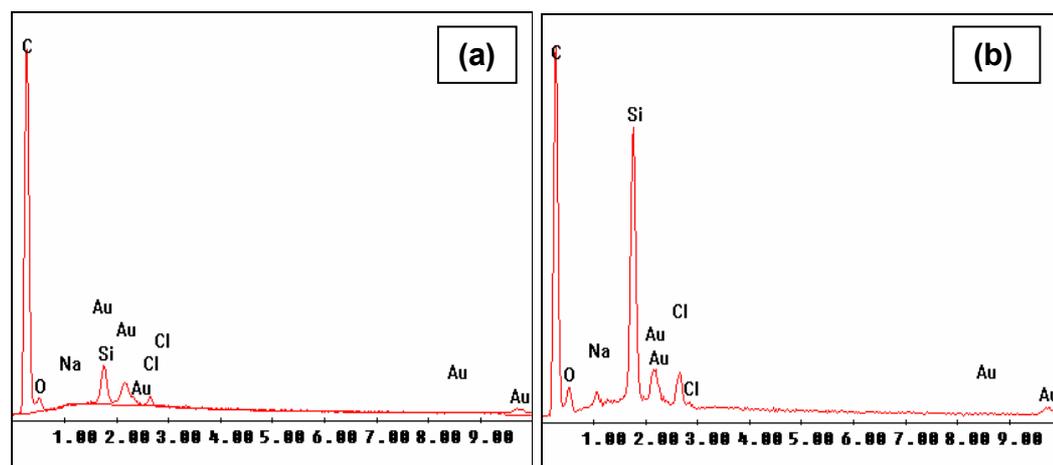
A Figura 67 mostra a microscopia de varredura eletrônica do carvão reativado (1ª Reativação) antes e após o processo de tratamento, em ampliação de 500 vezes.



**Figura 67:** Análises de imagem:

a) carvão reativado: puro; b) carvão reativado: saturado – 2ª adsorção.

Pode-se observar na Figura 67 moléculas adsorvidas na estrutura interna do adsorvente. Na análise química do adsorvente reativado, encontram-se compostos como: carbono, oxigênio, silício, sódio e cloro, tanto no carvão puro quanto no saturado, como apresentado na Figura 68 e nas Tabelas 40 e 41.



**Figura 68:** Análise química do carvão reativado:

a) carvão reativado: puro; b) carvão reativado: saturado – 2ª adsorção.

**Tabela 40:** Quantificação da análise química do carvão reativado: puro.

<b>Elemento</b>	<b>% de Massa</b>	<b>% de Átomos</b>
<b>Carbono</b>	85,49	90,46
<b>Oxigênio</b>	9,01	7,15
<b>Silício</b>	4,20	1,90
<b>Sódio</b>	0,09	0,05
<b>Cloro</b>	1,21	0,43

**Tabela 41:** Quantificação da análise química do carvão reativado: saturado – 2ª adsorção.

<b>Elemento</b>	<b>% de Massa</b>	<b>% de Átomos</b>
<b>Carbono</b>	73,85	84,06
<b>Oxigênio</b>	9,11	7,79
<b>Silício</b>	13,62	6,63
<b>Sódio</b>	1,0	0,59
<b>Cloro</b>	2,42	0,93

A presença dos elementos sódio e cloro permanecem na estrutura do adsorvente mesmo após o processo de reativação; no entanto, em quantidades inferiores em relação ao carvão saturado da primeira adsorção, como pode ser visto na Tabela 39.

Para a segunda adsorção (carvão proveniente da primeira reativação), a presença do sódio e do cloro aumenta em relação ao carvão reativado puro, porém, diminui quando comparado com o carvão da primeira adsorção, devido à menor disponibilidade de sítios ativos. O mesmo comportamento foi verificado para a segunda e a terceira reativações.

Os resultados obtidos com a caracterização textural dos adsorventes reativados são mostrados na Tabela 42.

**Tabela 42:** Caracterização textural dos adsorventes reativados.

<b>Adsorvente</b>	<b>Área Superficial (m<sup>2</sup>/g)</b>
1ª Reativação	752,6
2ª Reativação	736,3
3ª Reativação	722,8

Conforme se pode verificar na Tabela 42, as áreas superficiais dos adsorventes foram muito semelhantes e, como a capacidade de adsorção foi diminuindo após cada

ativação, isto pode ter ocorrido devido a prováveis alterações na estrutura do adsorvente, diminuindo a eficiência no processo de adsorção.

### 5.6 Análise das Propostas de Tratamento

Os ensaios experimentais foram otimizados para o corante Preto Reativo 5 com concentração inicial de 100 mg/L, para as duas propostas de tratamento.

Os resultados das análises dos processos de tratamento propostos no item 4.1 são apresentados nas Tabelas 43 e 44.

**Tabela 43:** Resultados da Proposta 1 – coagulação seguida de adsorção.

<b>Corante Preto 5</b>	<b>C<sub>o</sub> de corante (mg/L)</b>	<b>C<sub>após coag.</sub> (mg/L)</b>	<b>Remoção de corante para o processo de pré-tratamento (%)</b>	<b>Remoção de corante para o processo completo de tratamento (%)</b>
0% NaCl	100	2,4	97,6	100
6% NaCl	100	50	50	100

**Tabela 44:** Resultados da Proposta 2 – adsorção seguida de coagulação.

<b>Corante Preto 5</b>	<b>C<sub>o</sub> de corante (mg/L)</b>	<b>C<sub>após ads.</sub> (mg/L)</b>	<b>Remoção de corante para o processo de pré-tratamento (%)</b>	<b>Remoção de corante para o processo completo de tratamento (%)</b>
0% NaCl	100	6,5	93,5	100
6% NaCl	100	3,9	96,1	100

As duas propostas de tratamento se mostraram eficientes, removendo 100% do corante presente na solução. Para soluções na ausência de cloreto de sódio, a proposta 1 (pré-tratamento com coagulação) se mostrou mais eficiente, removendo 97,6% da cor, enquanto que para o esquema invertido (proposta 2) a remoção foi de 93,5%. Para soluções contendo cloreto de sódio, a proposta principal de tratamento se mostrou menos eficiente, removendo 50% da cor, enquanto que para o esquema invertido a remoção foi de 96,1%.

Conclui-se que a adição de sal na solução em estudo influencia significativamente no processo de remoção de cor.

A seguir serão apresentadas as principais conclusões obtidas no presente trabalho e sugestões para desenvolvimento de trabalhos futuros.

## 6 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Este trabalho apresentou alternativas de tratamento de efluentes têxteis, através do processo combinado coagulação-floculação-sedimentação seguido de adsorção, para remoção dos corantes Preto Reativo 5 e Laranja Reativo 16. Os experimentos foram realizados em escala laboratorial, e como efluente de estudo, utilizou-se uma solução sintética, elaborada a partir de “receitas industriais” de banho de tingimento.

De acordo com o trabalho realizado, conclui-se que:

- Os ensaios de coagulação-floculação do efluente determinaram que o cloreto de alumínio requer uma certa quantidade de álcali para manter a alcalinidade necessária ao bom desempenho da floculação. O consumo de carbonato de sódio pôde ser avaliado em aproximadamente igual à metade do consumo de cloreto de alumínio. As concentrações ótimas de cloreto de alumínio e de carbonato de sódio apresentaram valores coerentes com os encontrados na literatura.
- Os resultados dos ensaios que utilizaram diferentes tempos de floculação e sedimentação demonstraram que tempos de floculação curtos são suficientes para a formação de bons flocos, e que tempos mais longos podem romper os flocos já formados. Os tempos de sedimentação curtos não permitem a sedimentação das partículas mais leves, interferindo no resultado final dos ensaios.
- Com a adição do cloreto de sódio na solução corante durante a etapa de pré-tratamento, a eficiência de remoção tornou-se pior para ambos os corantes. Esta baixa remoção pode ocorrer devido à influência dos íons (cloreto e sódio) afetando significativamente a eficiência no processo de coagulação.
- O pH mostrou forte influência no meio em estudo, sendo necessária sua otimização para as duas etapas de tratamento. O processo de remoção de cor foi favorecido em meio ácido, sendo que os valores de pH 6 e 3 apresentaram maior eficiência para coagulação e adsorção, respectivamente.
- Verificou-se significativa diferença na influência da agitação do banho, na remoção de cor estudada. Dessa forma os ensaios foram realizados com agitação constante.

- As dimensões das partículas do adsorvente influenciaram consideravelmente na eficiência do processo de remoção de cor. As partículas de menor diâmetro apresentaram melhores resultados, pois quanto menor for o tamanho da partícula, maior será a área superficial total disponível para o contato entre o adsorvente e o corante.
- O aumento da temperatura favoreceu o processo de transferência do corante da fase fluida para a fase sólida adsorvente, na ausência e na presença do cloreto de sódio, verificando-se assim, o comportamento endotérmico do processo.
- As melhores condições do processo combinado de tratamento possibilitaram uma remoção média de 90 e 84% de cor, para os corantes Preto 5 e Laranja 16, respectivamente.
- A dessorção do corante, ou seja, a remoção do corante da fase sólida adsorvente para uma nova fase fluida isenta de cor, foi de 1 e 5,7%, para o adsorvente saturado em solução corante com cloreto de sódio e sem cloreto de sódio, respectivamente.
- Através dos experimentos de reativação foi possível a reutilização do adsorvente por mais três vezes consecutivas, além da primeira adsorção com o carvão virgem.
- Após a reativação, a capacidade de adsorção do carvão vai diminuindo devido a prováveis alterações na estrutura do adsorvente, já que a reativação química se caracteriza por envolver mudanças de parâmetros físico-químicos.
- Através da análise da toxicidade do efluente em relação à *Artemia salina*, verificou-se que o efluente após os processos de tratamento não apresentou toxicidade aguda para o respectivo microorganismo, indicando que não há formação de subprodutos tóxicos no efluente em estudo.
- Na avaliação da toxicidade aguda, com o microcrustáceo *Daphnia magna* como organismo teste, a toxicidade da solução corante, após o processo com o pré-tratamento coagulação/floculação diminuiu em relação ao efluente não tratado, porém permaneceu acima do limite máximo permitido (LMP) para efluentes da indústria têxtil. Após o processo completo de tratamento não foi verificada toxicidade do efluente, indicando que além da completa remoção de cor os produtos químicos utilizados durante a etapa de pré-tratamento (coagulante e alcalinizante) não causam toxicidade ao efluente gerado no final do processo.

- As duas propostas de tratamento (propostas 1 e 2) se mostraram eficazes na remoção de corante na ausência do cloreto de sódio na solução; na presença do mesmo a proposta 2 foi mais eficiente. Em termos econômicos a proposta 2 (adsorção seguida de coagulação) é mais vantajosa pois, além de promover maior qualidade do efluente próximo às condições reais (contendo sal), têm-se a possibilidade de se otimizar o processo de coagulação após a adsorção reduzindo a quantidade dos reagentes adicionados e conseqüentemente reduzindo o volume de lodo gerado no processo.
- É possível concluir que os sistemas descritos neste trabalho apresentam-se como uma alternativa promissora para o tratamento de soluções aquosas contendo corantes reativos e efluentes provenientes de processos têxteis.

Com base nos resultados obtidos no presente trabalho, sugere-se para o desenvolvimento de trabalhos futuros:

- Verificar a eficiência de outros coagulantes.
- Estudar da possibilidade de uso de polímeros em conjunto com o cloreto de alumínio.
- Realizar um estudo de otimização dos parâmetros para soluções contendo cloreto de sódio, já que este se mostrou como forte influenciador no processo de coagulação-floculação.
- Estudar a aplicação do processo combinado de tratamento, para outros tipos de corante, de diferentes classes e de diferentes cores.
- Realizar um estudo completo do processo de dessorção, visando obter as melhores condições de operação.
- Estudar novos tratamentos para regeneração do adsorvente.
- Verificar a eficiência do processo combinado de tratamento utilizando-se efluentes reais.

## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDESSEMED, D.; NEZZAL, G. Tertiary treatment of a secondary effluent by the coupling of coagulation-adsorption-ultrafiltration for reuse. **Desalination**, 175, p. 135-141, 2005.

ABRAHAM, T. E.; SENAN, R. C.; SHAFFQU, T.S.; *et al.* Bioremediation of textile azo dyes by an aerobic bacterial consortium using a rotating biological contactor. **Biotechnol. Prog.**, v. 19, n. 4, p. 1372-1376, jul-aug. 2003.

AHMAD, A. L.; PUASA, S. W. Reactive dyes decolourization from an aqueous solution by combined coagulation/micellar-enhanced ultrafiltration process. **Chemical Engineering Journal**, 132, p. 257-265, 2007.

AL-FUTAISI, A.; JAMRAH, A.; AL-HANAI, R. Aspects of cationic dye molecule adsorption to palygorskite. **Desalination**, 214, p. 327-342, 2007.

AL-QODAH, Z.; LAFI, W. K.; AL-ANBER, Z.; AL-SHANNAG, M.; HARAHSHEH, A. Adsorption of methylene blue by acid and heat treated diatomaceous silica. **Desalination**, 217, p. 212-224, 2007.

AMIRTHARAJAH, A.; O'MELIA, C. R. Coagulation processes: Destabilization, mixing and flocculation. Water quality and treatment. 1ª Edition. Toronto. Ed. McGraw-Hill., p. 220, 1990.

AMUDA, O. S.; AMOO, I. A. Coagulation/flocculation process and sludge conditioning in beverage industrial wastewater treatment. **Journal of Hazardous Materials**, 141, p. 778-783, 2007.

ARAÚJO, F. V. F.; YOKOYAMA, L. Remoção de cor em soluções de corantes reativos por oxidação com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV. **Revista Química Nova**, v. 29, n. 1, p. 11-14, 2006.

ASPLAND, J. R. Chapter 5: Reactive dyes and their application. **Textile Chemist and Colorist**, v. 24, n. 5, p. 31-36, 1992.

Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), NBR 12713: **Água-ensaio de toxicidade aguda com *Daphnia* sp. (Crustacea, Cladocera)**. Rio de Janeiro, 1993.

AYOUB, G. M. A. A model for flocculation in a gravel reactor: development and assessment. **J. Water SRT -Aqua**, v. 45, n. 2, p. 76-83, 1996.

AWWA. Coagulation Committee report. Coagulation as an integrated water treatment process. **J. Am. Water Wks Assoc.**, v. 81, n. 10, p. 72-78, 1989.

APHA-AWWA-WPCF, **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 19th Edição. American Public Health Association, Washington, DC, 1995.

AZEVEDO NETTO, J. M. **Técnica de abastecimento e tratamento de água**. 2ª Edição. São Paulo: CETESB, 1976.

BATIZIAS, F. A.; SIDIRAS, D. K. Simulation of methylene blue adsorption by salts-treated beech sawdust in batch and fixed-bed systems. **Journal of Hazardous Materials**, 149, p. 8-17, 2007.

BAUMANN, E. R. **Water quality and treatment: a handbook of public water supplies**. 3ª Edition. New York: McGraw-Hill, 1971.

BES-PIÁ, A.; MENDOZA-ROCA, J. A.; ALCAINA-MIRANDA, M. I.; IBORRA-CLAR, A.; IBORRA-CLAR, M. I. Combination of physico-chemical treatment and nanofiltration to reuse wastewater of a printing, dyeing and finishing textile industry. **Desalination**, 157, p. 73-80, 2003.

BHATNAGAR, A. Removal of bromophenols from water using industrial wastes as low cost adsorbents. **Journal of Hazardous Materials**, B139, p. 93-102, 2007.

BHATTACHARYYA, K. G.; SHARMA, A. Adsorption of Pb(II) from aqueous solution by *Azadirachta indica* (Neem) leaf powder. **Journal of Hazardous Materials**, v. 113, n. 1-3, p. 97-109, 2004.

BRAILE, P. M.; CAVALCANTI, J. E. W. **Manual de tratamento de águas residuárias industriais**. São Paulo, Cetesb, 1993.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 60, p. 309-319, 1938.

CAMMAROTA, M. C.; COELHO, M. A. Z. Tratamento enzimático para remoção de cor de efluentes da indústria têxtil. **Revista Química Têxtil**, n. 65, p. 40-47, 2001.

CARBOMAFRA, **Boletim Técnico Carvão Ativado 119 Granulado**, Curitiba, Paraná, 2006.

CASTILLA, M. C. **Eliminación de Contaminantes Orgánicos de las aguas mediante adsorción en materiales de carbón**. Dissertação de Mestrado. Facultad de Ciencias, Universidad de Granada, España, 2004.

CHAKRABORTY, S.; DE, S.; BASU, J. K.; DASGUPTA, S. Treatment of a textile effluent: application of a combination method involving and nanofiltration. **Desalination**, 174, p. 73-85, 2005.

CHAN, L. S.; CHEUNG, W. H.; MCKAY, G. Adsorption of acid dyes by bamboo derived activated carbon. **Desalination**, 218, p. 304-312, 2008.

CHOO, K. H.; CHOI, S. J.; HWANG, E. D. Effect of coagulant types on textile wastewater reclamation in a combined coagulation/ultrafiltration system. **Desalination**, 202, p. 262-270, 2007.

CIOLA, R. **Fundamentos da catálise**. São Paulo: Editora Moderna, 1981.

CLAUDINO, A. **Preparação de carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes**. Dissertação de Mestrado - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.

COOPER, P. **Colour in dyehouse effluent**. Oxford:SDC, 1995.

CRINI, G.; PEINDY, H. N.; GIMBERT, F.; ROBERT, C. Removal of C.I. Basic Green 4 (Malachite Green) from aqueous solutions by adsorption using cyclodextrin-based adsorbent: Kinetic and equilibrium studies. **Separation Purification Technology**, 53, p. 97-110, 2007.

DALLAGO, R. M.; SMANIOTTO, A.; OLIVEIRA, L. C. A. Resíduos sólidos de curtumes como adsorventes para a remoção de corantes em meio aquoso. **Revista Química Nova**, v. 28, n. 3, p. 433-437, 2005.

DAMAS, S. B.; IBORRA-CLAR, M. I.; BES-PIÁ, A.; ALCAINA-MIRANDA, M. I.; MENDOZA-ROCA, J. A.; IBORRA-CLAR, A. Study of preozonation influence on the physical-chemical treatment of textile wastewater. **Desalination**, 182, p. 267-274, 2005.

DANESHVAR, N.; RABBANI, M.; MODIRSHAHLA, N.; BEHNAJADY, M. A. Kinetic modeling of photocatalytic degradation of Acid Red 27 in UV/TiO<sub>2</sub> process. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 168, n. 1-2, p. 39-45, 2004.

DI BERNARDO, L. **Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental. Métodos e técnicas de tratamento de água**. Rio de Janeiro: ABES, 1993.

DOGAN, M.; ALKAN, M. Adsorption kinetics of methyl violet onto perlite. **Chemosphere**, v. 50, p. 517-528, 2003.

DUAN, J.; WILSON, F.; GRAHAM, N.; TAY, J. H. Adsorption of humic acid by powdered activated carbon in saline water conditions. **Desalination**, 151, p. 53-66, 2002.

EPA, Environmental Protection Agency. **Profile of the Textile Industry**. Washington, 1997.

ERNEST, A. N.; BONNER, J. S.; AUTENRIETH, R. L. Determination of particle collision efficiencies for flocculent transport models. **Journal of Environmental Engineering**, v. 121, n. 4, p. 320-329, 1995.

FAN, J.; LI, A.; YANG, W.; YANG, L.; ZHANG, Q. Adsorption of water-soluble dye X-BR onto styrene and acrylic ester resins. **Separation Purification Technology**, 51, p. 338-344, 2006.

FARIA, P. C.; ORFÃO, J. J.; PEREIRA, M. F. Mineralisation of coloured aqueous solutions by ozonation in the presence of activated carbon. **Water Research**, 39, p. 1461-1470, 2005.

FATMA, **Limites máximos de toxicidade aguda para efluentes de diferentes origens**. Portaria nº 017/02 – 18 abr. 2002.

FOUST, A. S. **Princípios das operações unitárias**. 2ª Edição. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, p. 670, 1982.

FREIRE, R. S.; PELEGRINE, R.; KUBOTA, L. T.; DURÁN, N. Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. **Revista Química Nova**, v. 23, n. 4, p. 504-511, 2000.

GHANDI, G. Tratamento e controle de efluentes industriais. p. 5-46, 2005.

GILES, C. H.; MACEWAN, T. H.; NAKHWA, S. N.; SMITH, D. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption. **Journal Chem. Soc.**, 3973, 1960.

GÓES, N. A. Tratamento e controle de água de piscina. Dossiê Técnico. Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais, CETEC, 2007.

GREGOR, J. E.; NOKES, C. J.; FENTON, E. Optimizing natural organic matter removal from low turbidity waters by controlled pH adjustment of aluminium coagulation. **Water Research**, 3 (12), p. 2949-2958, 1997.

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Corantes Têxteis. **Revista Química Nova**, v. 23, n. 1, p. 71-78, 2000.

GUELLI U. SOUZA, S. M. A. ; PERUZZO, L. C.; SOUZA, A. A. U. Numerical study of the adsorption of dyes from textile effluents. **Applied Mathematical Modelling**, v. 1, p. 1-10, 2007.

GUILARDUCI, V. V. S.; MESQUITA, J. P.; MARTELLI, P. B.; GORGULHO, H. F. Adsorção de fenol sobre carvão ativado em meio alcalino. **Revista Química Nova**, v. 29, n. 6, p. 1226-1232, 2006.

HALLER, M. Tratamento de efluentes. **Textília**, p. 48-49, 1993.

HASSEMER, M. E. N. **Tratamento de efluente têxtil: processo físico-químico com ozônio e floculação em meio granular**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2000.

IMMICH, A. P. S. **Remoção de corantes de efluentes têxteis utilizando folhas de *Azadirachta indica* como adsorvente.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.

KAMIDA, H. M.; DURRANT, L. R. Biodegradação de efluente têxtil por *Pleurotus sajor-caju*. **Revista Química Nova**, v. 28, n. 4, p. 629-632, 2005.

KARA, S.; AYDINER, C.; DEMIRBAS, E.; KOBYA, M.; DIZGE, N. Modeling the effects of adsorbent dose and particle size on the adsorption of reactive textile dyes by fly ash. **Desalination**, 212, p. 282-293, 2007.

KAWAMURA, S. Optimization of basic water-treatment processes design and operation: Coagulation and flocculation. **Aqua**, v. 45, n. 1, p. 35-47, 1996.

KIM, T.; PARK, C.; SHINB, E.; KIM, S. Decolorization of disperse and reactive dye solutions using ferric chloride. **Desalination**, 161, p. 49-58, 2004.

KIMURA, I. Y.; GONÇALVEZ, A. C.; STOLBERG, J.; LARANJEIRA, M. C. M.; FÁVERE, V. T. Efeito do pH e do tempo de contato na adsorção de corantes reativos por microesferas de quitosana. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 9, n. 3, p. 51-59, 1999.

KONSTANTINO, I. K.; ALBANIS, T. A. TiO<sub>2</sub>-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 49, n. 1, 2004.

KORBUTOWICZ-KABSCH, M. Impact of pre-coagulation on ultrafiltration process performance. **Desalination**, 194, p. 232-238, 2006.

LEE, J. W.; CHOI, S. P.; THIRUVENKATACHARI, R.; SHIM, W. G.; MOON, H. Evaluation of the performance of adsorption and coagulation processes for the maximum removal of reactive dyes. **Dyes and Pigments**, v. 69, n. 3, p. 196-203, 2006a.

LEE, J. W.; CHOI, S. P.; THIRUVENKATACHARI, R.; SHIM, W. G.; MOON, H. Submerged microfiltration membrane coupled with alum coagulation/powdered activated carbon adsorption for complete decolorization of reactive dyes. **Water Research**, 40, p. 435-444, 2006b.

LICSKÓ, I. Realistic coagulation mechanisms in the use of aluminium and iron (III) salts. **Water Science Technology**, v. 40, n. 4-5, p. 103-111, 1997.

LUA, A. C.; GUO, J. Preparation and characterization of chars from oil palm waste. **Carbon**, v. 36, n. 11, p. 1663-1670, 1998.

MALIK, P. K. Dye removal from wastewater using activated carbon developed from sawdust: adsorption equilibrium and kinetics. **Journal of Hazardous Materials**, 113, p. 81-88, 2004.

MARCHETTO, M.; FILHO, S. S. F. Interferência do processo de coagulação na remoção de compostos orgânicos causadores de gosto e odor em águas de abastecimento mediante a aplicação de carvão ativado em pó. **Revista Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 10, n. 3, p. 243-252, 2005.

MARTINS, A. O.; CANALLI, V. M.; AZEVEDO, C. M. N.; PIRES, M. Degradation of pararosaniline (C.I. Basic Red 9 monohydrochloride) dye by ozonation and sonolysis. **Dyes and Pigments**, v. 68, n. 2-3, p. 227-234, 2006.

MATTHEWS, R. S. *Artemia salina* as a test organism for measuring superoxide-mediated toxicity. **Free Radical Biology & Medicine**, v. 18, p. 919-922, 1995.

MCCONHACHIE, G. L.; FOLKARD, G. K.; MTAWALI, M. A.; SUTHERLAND, J. D. Field trials of appropriate hydraulic flocculation processes. **Water Research**, v. 33, n. 6, p. 1425-1434, 1999.

MENDES, C. G. N. **Estudo da coagulação e floculação de águas sintéticas e naturais com turbidez e cor variáveis**. Tese de Doutorado – Escola de Engenharia de São Carlos – USP, São Carlos, 1989.

MOZETO, A. A.; JARDIM, W. F. A química ambiental no Brasil. **Revista Química Nova**, v. 25, n. 1, p. 7-11, 2002.

MUTHUKUMAR M.; SELVAKUMAR N.; VENKATA R. J. Effect of dye structure on decolouration of anionic dyes by using ozone. In: International Ozone Association, proceedings of the 15th World Congress, London, UK, 2001.

NAMASIVAYAM, C.; SANGEETHA, D. Application of coconut coir pith for the removal of sulfate and other anions from water. **Desalination**, 219, p. 1-13, 2008.

NASRIN, R. K.; CAMPBELL, M.; SANDI, G.; GOLÁS, J. Production of micro and mesoporous activated carbon from paper mill sludge - I Effect of zinc chloride activation. **Carbon**, v. 38, p. 1905-1915, 2000.

PAIVA, K. B. S.; MENEZES, M. L. Avaliação do emprego dos adsorventes: carvão ativo, chromosorb e membrana C<sub>18</sub> na preparação de amostras de ar para a determinação de d-a-letrina em ambientes fechados. **Eclética Química**, v. 28, n. 1, 2003.

PADMAVATHY, S.; SADHYA, S.; SWAMINATHAN, K.; *et al.* Aerobic decolorization of reactive azo dyes in presence of various substrates. **Chemical Biochemical Engineering**, v. 17, n. 2, p. 147-151, 2003.

PAPIC, S.; KOPRIVANAC, N.; BOZIC, A. L.; METES, A. Removal of some reactive dyes from synthetic wastewater by combined Al(III) coagulation/carbon adsorption process. **Dyes and Pigments**, v. 62, n. 3, p. 291-298, 2004.

- PELEGRINI, R.; PERALTA-ZAMORA, P.; ANDRADE, A. R.; REYES, J.; DURÁN, N. Electrochemically assisted photocatalytic degradation of reactive dyes. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 22, n. 2, p. 83-90, 1999.
- PENG, R. Y.; FAN, H. J. Ozonolytic kinetic order of dye decoloration in aqueous solution. **Dyes and Pigments**, v. 67, n. 2, p. 153-159, 2005.
- PERALTA-ZAMORA, P.; PEREIRA, C. M.; TIBURTIUS, E. R. L.; MORAES, S. G.; ROSA, M. A.; MINUSSI, R. C.; DURÁN, N. Decolorization of reactive dyes by immobilized laccase. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 42, n. 2, p. 131-144, 2003.
- PERES, C. S.; ABRAHÃO, A. J. Características e sistemas de tratamento de águas residuais das indústrias têxteis. **Revista Química Têxtil**, n.21, p. 22-39, 1998.
- RAND, G. M. Detection bioassay In: GUTHRIE, F. E. & Perry, J. J. Introduction to environmental toxicology. North Holland, Elsevier, p. 390-401, 1980.
- RICHTER, C. A.; AZEVEDO NETTO, J. **Tratamento de água**. Tecnologia atualizada. Edgard Blücher, São Paulo, 1991.
- ROBINSON, T.; MCMULLAN, G.; MARCHANT, R.; NIGAN, P. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. **Bioresour Technol.**, 77, p. 247-255, 2001.
- RODRIGUES-REINOSO, F.; SÁBIO-MOLINA, M. Textural and chemical characterization of carbons microporous. **Advances in colloid and interface Science**, p. 76-77; 271-294, 1998.
- ROOSTAEI, N.; TEZE, F. H. Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption. **Journal of Environmental Management**, v. 70, n. 2, p. 157-164, 2004.
- RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption and adsorption process**. New York: John Wiley & Sons, 1984.
- RUTHVEN, M. D. **Encyclopedia of separation technology**. New York: John Wiley & Sons, 1997.
- SANTANA, V. S.; MACHADO, N. R. C. F. Degradação fotocatalítica de efluentes de indústria têxtil empregando TiO<sub>2</sub> e Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, sob irradiação visível. **Revista Acta Scientiarum**, v. 24, n. 6, p. 1681-1686, 2002.
- SANTOS, A.; SOARES, H. M. Apostila do curso: **Gestión de águas em la industria y sus tratamientos para fines de reuso**. Universidade Federal de Santa Catarina e Escuela Complutense Latinoamericana. Florianópolis, 2007.

SENTHILKUMAAR, S.; KALAAMANI, P.; SUBBURAAM, C. V. Liquid phase adsorption of Crystal violet onto activated carbons derived from male flowers of coconut tree. **Journal of Hazardous Materials**, v. B136, p. 800-808, 2006.

SHI, B.; LI, G.; WANG, D.; FENG, C.; TANG, H. Removal of direct dyes by coagulation: The performance of preformed polymeric aluminum species. **Journal of Hazardous Materials**, 143, p. 567-574, 2007.

SIMONET, G. Guide des Techniques de l'Enoblissement textile Cap. V – l'Eau dans l'Enoblissement. SPIET, p. 110, 1982.

SIQUEIRA, J. M.; BOMM, M. D.; PEREIRA, N. F. G. Estudo fitoquímico de *Unonopsis Lindmanii* – Annonaceae, biomonitorado pelo ensaio de toxicidade sobre *Artemia salina* leach. **Revista Química Nova**, v. 21, n. 5, p. 557-559, 1998.

SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. **Introduction to chemical engineering thermodynamics**. 5ª Edition. New York: McGraw-Hill, p. 763, 1996.

SOARES, A.G. **Adsorção de Gases em Carvão Ativado de Celulignina**. Tese de Doutorado - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2001.

SOARES, J. L. **Remoção de corantes têxteis por adsorção em carvão mineral ativado com alto teor de cinzas**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1998.

SOLMAZ, S. K. A.; BIRGÜL, A.; ÜSTÜN, G. E.; TASDEMİR, Y. Colour and COD removal from textile effluent by coagulation and advanced oxidation processes. **Coloration Technology**, 122, p.102-109, 2006.

SOLMAZ, S. K. A.; ÜSTÜN, G.E.; BIRGÜL, A.; TASDEMİR, Y. Treatability studies with chemical precipitation and ion exchange for an organized industrial district (OID) effluent in Bursa, Turkey. **Desalination**, 217, p. 301-312, 2007.

SOUZA, C. R. L.; PERALTA-ZAMORA P. Degradação de corantes reativos pelo sistema ferro metálico/peróxido de hidrogênio. **Revista Química Nova**, v. 28, n. 2, p. 226-228, 2005.

STEINHART, M. R. V. Auxiliares têxteis do ponto de vista dos tensoativos. **Revista Química Têxtil**, v. 61, p. 76-80, 2000.

SUZUKI, M. Adsorption Engineering, **Chemical Engineering Monographs**, v. 25, Co-published by Kodansha Ltd., Tokyo, and Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam, p. 35, 1990.

TAVARES, J. K. **Remoção de compostos BTEX de soluções aquosas por adsorção**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

TENG, H.; LIN, H. C. Activated carbon production from low ash subbituminous coal with CO<sub>2</sub> activation. **AIChE Journal**, v. 44, n. 5, p. 1170-1177, 1998.

THOMAS, D. N.; JUDD, S. J.; FAWCETT, N. Flocculation modeling: a review. **Water Research**, v. 33, n. 7, p. 1579-1592, 1999.

TOMASZEWSKA, M.; MOZIA, S.; MORAWSKI, A. W. Removal of organic matter by coagulation enhanced with adsorption on PAC. **Desalination**, 161, p. 79-87, 2004.

TROTMAN, E. R. **Dyeing and chemical technology of textile fibres**. 5ª Edição. London: Charles Griffin and Company Ltda, 1975.

TUNALI, S.; OZACN, A. S.; OZACN, A.; GEDIKBEY, T. Kinetics and equilibrium studies for the adsorption of acid red 57 from aqueous solutions onto calcined-alunite. **Journal of Hazardous Materials**, B135, p. 141-148, 2006.

UYAK, V.; YAVUZ, S.; TOROZ, I.; OZAYDIN, S.; GENCELI, E. A. Disinfection by-products precursors removal by enhanced coagulation and PAC adsorption. **Desalination**, 216, p. 334-344, 2007.

VASQUES, A. R. **Caracterização e aplicação de adsorvente para remoção de corantes de efluentes têxteis em batelada e colunas de leito fixo**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008.

VIANNA, M. R. **Hidráulica aplicada às estações de tratamento de água**. São Paulo, 3ª Edição, 1997.

WIGMANS, T. Industrial Aspects of Production and use of Activated Carbons. **Carbon**, v. 27, n. 1, p. 13-22, 1989.

WON, S. W.; WU, G.; MA, H.; LIU, Q.; YAN, Y.; CUI, L.; LIU, C.; YUN, Y. Adsorption performance and mechanism in binding of reactive red 4 by coke waste. **Journal of Hazardous Materials**, B138, p. 370-377, 2006.

ZOLLINGER, H. **Color Chemistry: Syntheses, properties and applications of organic dyes and pigments**. New York: Wiley-VCH, Revised Edition, 2003.